

Министерство образования и науки Российской Федерации

УДК
ГРНТИ
Инв. №

УТВЕРЖДЕНО:

Исполнитель:

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
профессионального образования «Уральский
федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н.Ельцина»

От имени Руководителя организации

_____/_____
М.П.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ОТЧЕТ

о выполнении 3 этапа Государственного контракта
№ П186 от 16 июля 2009 г. и Дополнению от 02 апреля 2010 г. № 1/П186, Дополнению от
27 июля 2010 г. № 2, Дополнению от 14 марта 2011 г. № 3

Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Программа (мероприятие): Федеральная целевая программа «Научные и научно-
педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., в рамках реализации
мероприятия № 1.2.1 Проведение научных исследований научными группами под
руководством докторов наук.

Проект: Материалы для топливных элементов

Руководитель проекта:

_____/Черепанов Владимир Александрович
(подпись)

Екатеринбург
2011 г.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

**по Государственному контракту П186 от 16 июля 2009 на выполнение поисковых
научно-исследовательских работ для государственных нужд**

Организация-Исполнитель: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина»

Руководитель темы:

доктор химических наук,
профессор _____ Черепанов В. А.
подпись, дата

Исполнители темы:

кандидат химических
наук, доцент _____ Зуев А. Ю.
подпись, дата

доктор химических наук,
старший научный
сотрудник _____ Остроушко А. А.
подпись, дата

кандидат химических
наук, старший научный
сотрудник _____ Анимица И. Е.
подпись, дата

кандидат химических
наук, доцент _____ Гаврилова Л. Я.
подпись, дата

кандидат химических
наук, доцент _____ Буянова Е. С.
подпись, дата

кандидат химических
наук, без ученого звания _____ Вылков А. И.
подпись, дата

кандидат химических
наук, доцент _____ Филонова Е. А.
подпись, дата

кандидат химических наук, доцент	_____	Кочетова Н. А.
	подпись, дата	
кандидат химических наук, без ученого звания	_____	Аксенова Т. В.
	подпись, дата	
кандидат химических наук, без ученого звания	_____	Емельянова Ю. В.
	подпись, дата	
кандидат химических наук, без ученого звания	_____	Цветков Д. С.
	подпись, дата	
кандидат химических наук, без ученого звания	_____	Морозова М. В.
	подпись, дата	
без ученой степени, без ученого звания	_____	Пестерева Н. Н.
	подпись, дата	
кандидат химических наук, без ученого звания	_____	Киселев Е. А.
	подпись, дата	
кандидат химических наук, без ученого звания	_____	Догодаева Е. Н.
	подпись, дата	
без ученой степени, без ученого звания	_____	Тонкушина М. О.
	подпись, дата	
без ученой степени, без ученого звания	_____	Русских О. В.
	подпись, дата	
без ученой степени, без ученого звания	_____	Шафигина Р. Р.
	подпись, дата	
без ученой степени, без ученого звания	_____	Тарасова Н. А.
	подпись, дата	

без ученой степени, без ученого звания	_____	Шатохина А. Н.
	подпись, дата	
без ученой степени, без ученого звания	_____	Иванов И. Л.
	подпись, дата	
без ученой степени, без ученого звания	_____	Подзорова А. С.
	подпись, дата	
без ученой степени, без ученого звания	_____	Волкова Н. Е.
	подпись, дата	
без ученой степени, без ученого звания	_____	Урусов И. В.
	подпись, дата	
без ученой степени, без ученого звания	_____	Моричев С. А.
	подпись, дата	
без ученой степени, без ученого звания	_____	Величко Е. В.
	подпись, дата	
без ученой степени, без ученого звания	_____	Михайловская З. А.
	подпись, дата	
без ученой степени, без ученого звания	_____	Середа В. В.
	подпись, дата	
без ученой степени, без ученого звания	_____	Сарычева Н. С.
	подпись, дата	
без ученой степени, без ученого звания	_____	Бикишева К. Е.
	подпись, дата	
без ученой степени, без ученого звания	_____	Корона Д. В.
	подпись, дата	

без ученой степени, без
ученого звания

_____ Кабакова Д. Д.
подпись, дата

Реферат

Отчет 106 с., 1 ч., 31 рис., 3 табл. , 7 источников.

Топливные элементы, электролиты, электроды, интерконнекторы, сложные оксиды, электрохимическая активность, поляризационное сопротивление, катализаторы.

Объектом исследования являются новые оксидные материалы перспективные для использования в качестве материалов для топливных элементов.

Цель работы – решение задач химического материаловедения оксидных материалов, связанных с проведением комплексных исследований, включающих получение сведений о фазовых равновесиях, структурных параметрах и стабильности сложных оксидов, определяющих функциональные свойства (электрические и термомеханические) для использования в качестве материалов для топливных элементов. На первых этапах проведен аналитический обзор литературных источников, обозначены достижения и нерешенные проблемы в области разработки материалов для топливных элементов. Разработаны методы получения оксидных материалов перспективных для использования в качестве материалов для топливных элементов: электролитов, электродов, интерконнекторов. Получен комплекс сведений касающихся кристаллической структуры, гранулометрического состава, площади поверхности. Получены функциональные зависимости кислородной нестехиометрии от температуры и парциального давления кислорода. В рамках модельных представлений описана дефектная структура сложных оксидов. Измерены электрические свойства (общая электропроводность, ионная и электронная составляющие, коэффициенты термо_ЭДС, числа переноса). Рассчитаны концентрации носителей.

На завершающем этапе проведены исследования электрохимической активности материалов в условиях работы модельных ячеек топливных элементов, проведена оценка электротранспортных характеристик и эффективности работы.

Содержание

1 Введение.....	9
2 Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на предыдущих этапах.....	11
3 Измерение электрохимической активности оксидных материалов; определение каталитических свойств материалов.....	13
3.1 Электрохимическая активность двойных перовскитов	
GdBaCo _{2-x} M _x O _{6-δ} (M = Mn, Fe, Cu).....	13
3.1.1 Синтез и аттестация образцов.	
3.1.1.1 Двойные перовскиты	
GdBaCo _{2-x} M _x O _{6-δ} (M = Mn, Fe, Cu; x = 0, 0.2).....	13
3.1.1.2 Твёрдые электролиты Zr _{0.9} Y _{0.1} O ₂ и Ce _{0.8} Sm _{0.2} O ₂	14
3.1.2 Химическое взаимодействие двойных перовскитов GdBaCo _{2-x} M _x O _{6-δ} (M = Mn, Fe, Cu; x = 0, 0.2) с твердыми электролитами.....	16
3.1.3 Оценка электрохимической активности катодов на основе GdBaCo _{2-x} M _x O _{6-δ} (M = Mn, Fe, Cu; x = 0, 0.2) по их поляризационному сопротивлению.....	19
3.1.3.1 Поляризационное сопротивление катодов GdBaCo _{2-x} M _x O _{6-δ} (M = Mn, Fe, Cu; x = 0, 0.2) при фиксированной температуре припекания.....	19
3.1.3.2 Определение оптимальной температуры припекания катода на основе GdBaCo _{1.8} Fe _{0.2} O _{6-δ}	26
3.2 Электрохимический транспорт кислорода в материале катода топливного элемента.....	29
3.3 Определение равновесного состава компонентов при каталитической конверсии метана.....	39
3.4 Электропроводность Bi ₄ V _{2-x-y} Fe _x Nb _y O _{11-x-y} и каталитические свойства BIMEVOX.....	47
3.5 Список использованной литературы.....	57

4 Оценка полноты решения задач и достижения поставленных целей, сопоставление и обобщение результатов анализа научно-информационных источников и экспериментальных исследований.....	58
5 Публикации по результатам НИР.....	60
6 Рекомендации по возможности использования результатов проведенных НИР в реальных секторах экономики.....	103
7 Рекомендации по использованию результатов НИР при создании научно-образовательных курсов.....	104
8 Заключение.....	105

1 Введение

Широкое использование оксидных материалов в современной технике подразумевает умение воспроизводимо получать их, при необходимости варьировать свойства для различных функциональных применений. В настоящее время не вызывает сомнений тот факт, что многие целевые физико-химические свойства оксидных материалов определяются химическим составом и реальной структурой, подразумевающей как кристаллическую, так и дефектную структуру. Современное материаловедение в области физической химии оксидных материалов, занимается установлением взаимосвязей типа состав – структура – свойства. Нахождение таких основополагающих закономерностей может служить физико-химической основой получения и использования соответствующих материалов.

Использование оксидных материалов в различных электрохимических устройствах (химических источниках тока, топливных элементах, батареях, электролизерах) в качестве электродов и электролитических материалов, в качестве мембран для разделения газов или парциальной конверсии, сенсоров, датчиков, и прочее выводит на передний план знание электрических свойств, и что наиболее важно, умение управлять ими. Электро- и массоперенос также определяются структурой и дефектностью сложных оксидов. Немаловажным фактором при выборе материалов является и их термодинамическая стабильность в требуемых условиях. Решение различных конструкционных задач требует знания термомеханических характеристик, которые в свою очередь тоже существенно зависят от структурных особенностей.

Все вышеперечисленное делает актуальным систематические комплексные исследования оксидных материалов на предмет изучения их термодинамических и транспортных характеристик, во взаимосвязи с химическим составом, кристаллической и дефектной структурой.

Исследования, проводимые на завершающем этапе, являются логическим продолжением работ, выполненных на первых двух этапах. Так, в результате анализа литературы по проблематике проекта, проведенного на 1 этапе работы,

было запланировано комплексное исследование материалов, составляющих топливные элементы, проведенное на втором этапе.

На втором этапе были исследованы сложные оксиды на основе РЗЭ, ЩЗМ и 3d-переходных металлов, относящиеся к различным структурным типам: со структурой перовскита (с различным типом искажений); со структурой двойного перовскита; слоистые структуры типа Рудлсенна-Поппера; сложные оксиды, относящиеся к семейству BIMEVOX; сложные оксиды, относящиеся к различным структурным типам и обладающие протонной проводимостью. Были исследованы фазовые равновесия соответствующих систем, проведена фазовая и структурная аттестация оксидных материалов, перспективных для практического использования в качестве материалов топливных элементов. Выполнен комплекс исследований термических и электрических свойств, проведено измерение кислородной нестехиометрии электропроводности, термо-ЭДС, чисел переноса ионов и электронов в широких диапазонах T и P_{O_2} . Для целей возможного практического использования важными характеристиками являются электрохимические свойства материалов, связанные с механизмами и кинетикой протекания электрохимических реакций в исследуемом электрохимическом устройстве (в частности в топливном элементе).

2 Аннотированная справка по научным результатам НИР, полученным на предыдущих этапах

На первых этапах работы были получены следующие результаты

Представлен аналитический обзор литературы, касающийся химического состава, методов получения и свойств веществ, перспективных для использования в качестве электродных (катодов и анодов), интерконнекторов и электролитических материалов для топливных элементов. На основании проведенного анализа литературы были намечены основные направления исследований. Первый этап экспериментальных исследований был направлен на разработку и совершенствование методов получения сложных оксидов. В числе методов получения сложных оксидов были использованы: традиционная керамическая технология с использованием предварительной механической активации смесей; группа растворных методов: цитрат-нитратный, глицин-нитратный и глицерин-нитратный; метод пиролиза полимерно-солевых композиций. Были выявлены оптимальны параметры для каждого из разрабатываемых способов, режимы термообработки. Каждый из методов был адаптирован к конкретному классу получаемых материалов, в частности для получения сложных оксидов с перовскитоподобной структурой, двойных перовскитов, со структурой типа Рудлсденна-Поппера, семейства BIMEVOX, группы оксидов с протонной проводимостью. Кроме того, отработана методика обработки материалов в атмосферах с варьируемым и контролируемым парциальным давлением кислорода в специально сконструированной ячейке.

Все получаемые объекты были аттестованы по их фазовому составу и кристаллической структуре с использованием прецизионного рентгенографического анализа.

Систематические исследования на системах со структурой искаженного перовскита проведены на системе $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Cr}_y\text{O}_3$. Исследованы фазовые равновесия, электрические свойства и термомеханические свойства. Электрические свойства обсуждены во взаимосвязи с возможной дефектной структурой сложных оксидов.

Подробное исследование сложных оксидов со структурой двойного перовскита предпринято для кобальтита гадолиния бария $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Проведен детальный анализ дефектной структуры двойных перовскитов $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Экспериментально получены функциональные зависимости кислородной нестехиометрии как функции температуры и парциального давления кислорода. Получены зависимости общей электропроводности и вычленен ионный перенос и электронный перенос в сложном оксиде.

В гомологической серии сложных оксидов типа Рудлсденна-Поппера проведен анализ кристаллической структуры и получены сведения о фазовых равновесиях.

Среди новых электролитических материалов с кислородной проводимостью были исследованы сложные оксиды семейства BIMEVOX составов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{11-x/2}$. Были проведены фазовая и структурная аттестация оксидных материалов, а также аттестация свойств: гранулометрический состав; площадь поверхности; кислородная нестехиометрия, термические, термомеханические и электротранспортные свойства.

Свойства электролитических материалов с протонной проводимостью изучали на системах $\text{Ba}_{4-x}\text{La}_x\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_{11+0,5x}$ и $\text{Ba}_4\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11}$. Аттестованные материалы использованы для получения плотной керамики, изучена морфология поверхности. Проведены исследования электропроводности, ионных чисел переноса. Выполнены термогравиметрические исследования, обсуждено состояние кислородно-водородных группировок. Проанализированы особенности электрического поведения при низких парциальных давлениях кислорода. Выполнен анализ дефектной структуры.

3 Аналитический отчет о проведении экспериментальных исследований

3.1 Электрохимическая активность двойных перовскитов $GdBaCo_{2-x}M_xO_{6-\delta}$ ($M = Mn, Fe, Cu$)

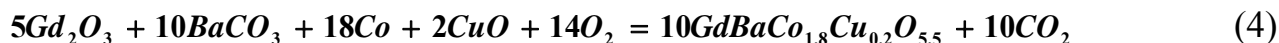
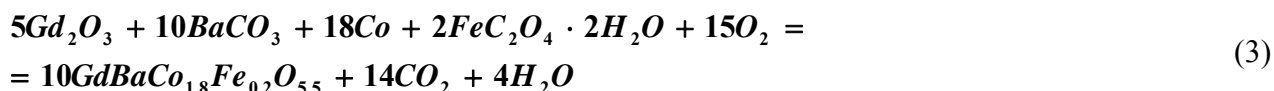
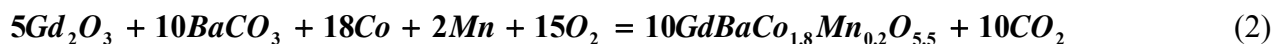
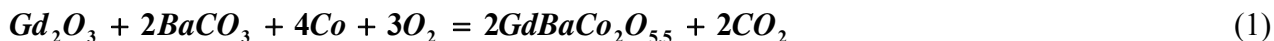
3.1.1 Синтез и аттестация образцов

3.1.1.1 Двойные перовскиты $GdBaCo_{2-x}M_xO_{6-\delta}$ ($M=Mn, Fe, Cu$; $x=0, 0.2$)

В качестве исходных материалов для синтеза оксидов $GdBaCo_2O_{6-\delta}$, $GdBaCo_{1.8}Mn_{0.2}O_{6-\delta}$, $GdBaCo_{1.8}Fe_{0.2}O_{6-\delta}$, $GdBaCo_{1.8}Cu_{0.2}O_{6-\delta}$ глицерин-нитратным способом использовали оксид гадолиния Gd_2O_3 марки «ГДО-Г», карбонат бария $BaCO_3$ квалификации «ос.ч», металлические кобальт Co и марганец Mn , дигидрат оксалата железа (II) $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ квалификации «ч.д.а.», CuO («ч.д.а.»), азотную кислоту HNO_3 квалификации «ос.ч», глицерин $C_3H_5(OH)_3$ квалификации «ч.д.а.».

Для удаления адсорбированных газов и влаги исходные вещества прокаливали: Gd_2O_3 при температуре 1100 °С в течение 24 часов; $BaCO_3$ при температуре 500 °С в течение 24 часов.

Массы исходных веществ рассчитывали по уравнениям реакций:



На аналитических весах в бюксе с притертой крышкой взвешивали необходимые количества свежeproкаленных и охлажденных в эксикаторе Gd_2O_3 , $BaCO_3$, а также Co , Mn и $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$. Навески исходных веществ растворяли в азотной кислоте концентрации 1:3 при нагревании. Полученный раствор объединяли с рассчитанным количеством глицерина, выпаривали досуха в фарфоровой чашке и продолжали нагревать до завершения пиролиза смеси.

Продукты пиролиза отжигали в течение 24 часов при температурах 700 и 900 °С с промежуточным перетиранием.

Фазовый состав образцов контролировали с помощью рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-6 в К α -излучении меди ($\lambda=1.5418$ Å) в интервале углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$.

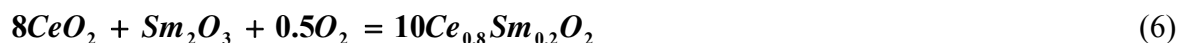
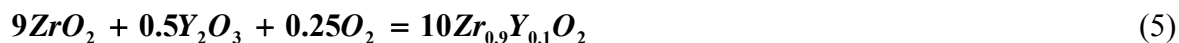
3.1.1.2 Твёрдые электролиты $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_2$ и $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$

Электролитные материалы $Zr_{0.9}Y_{0.1}O_2$ (YSZ) и $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_2$ (SDC) получали методом полимерно-солевых композиций. В качестве исходных материалов использовали моногидрат дигидрокарбоната циркония $Zr(OH)_2CO_3 \cdot H_2O$, дигидрат карбоната церия (IV) $Ce(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$, оксид иттрия Y_2O_3 марки «ИтО-В» и оксид самария Sm_2O_3 марки «СмО-Г», азотную кислоту HNO_3 квалификации «ос.ч.», поливиниловый спирт $(CH_2 - CH(OH))_n$ марки 11/2.

Содержание основного вещества в карбонатах определяли гравиметрическим методом в расчете на ZrO_2 для $Zr(OH)_2CO_3 \cdot H_2O$ и CeO_2 для $Ce(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$.

Для удаления адсорбированных газов и влаги $Zr(OH)_2CO_3 \cdot H_2O$ и $Ce(CO_3)_2 \cdot 2H_2O$ сушили при температуре 100 °С в сушильном шкафу в течение 12 часов; Y_2O_3 и Sm_2O_3 прокачивали при температуре 1100 °С в течение 24 часов.

Массы исходных веществ рассчитывали по уравнениям реакций:



Навески растворяли в азотной кислоте концентрации 1:3 при нагревании. Полученный раствор объединяли с рассчитанным количеством 10%-го водного раствора поливинилового спирта, выпаривали досуха в фарфоровой чашке и продолжали нагревать до завершения пиролиза смеси.

Порошкообразные электролиты подвергали отжигу при температуре 1100 °С в течение 24 часов. Фазовый состав образцов контролировали

рентгенофазовым анализом на дифрактометре ДРОН-6 в $K\alpha$ -излучении меди ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) в интервале углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$.

На рисунках 1-3 представлены дифрактограммы синтезированных образцов. Поскольку рентгенограммы кобальтитов $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$, $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$, $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ весьма похожи, на рисунке 1 в качестве примера приведена рентгенограмма $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. На рисунках 2 и 3 приведены рентгенограммы электролитов $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ соответственно.

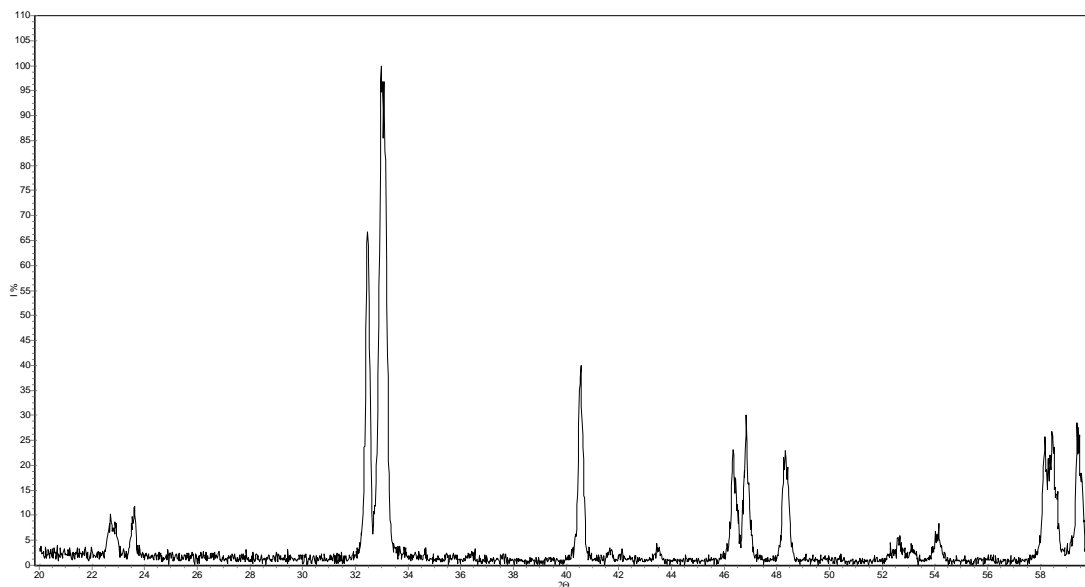


Рисунок 1 – Рентгенограмма $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$.

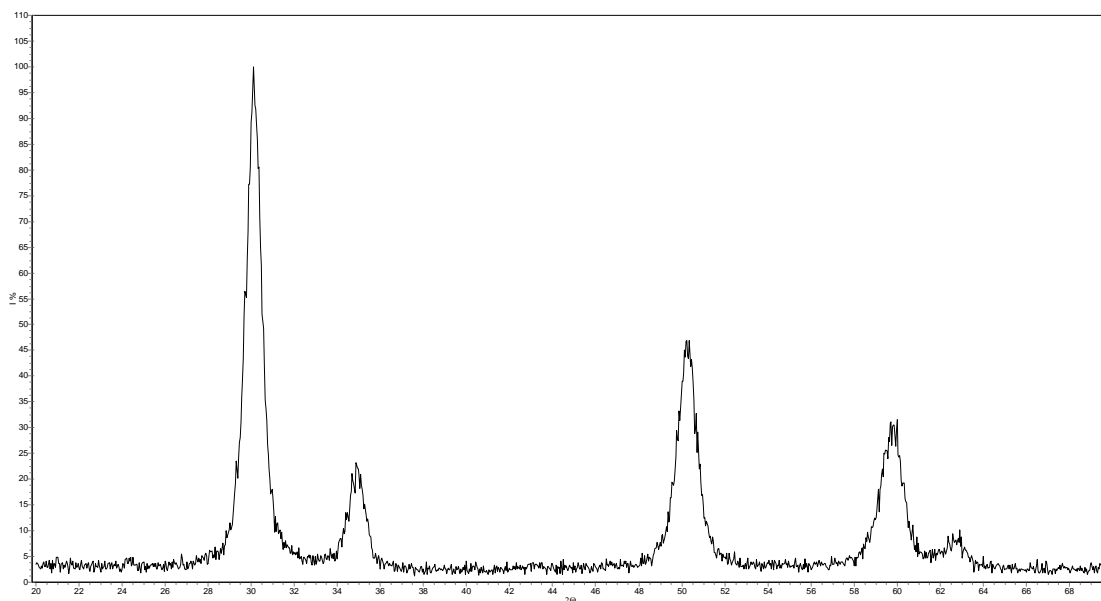


Рисунок 2 – Рентгенограмма $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$.

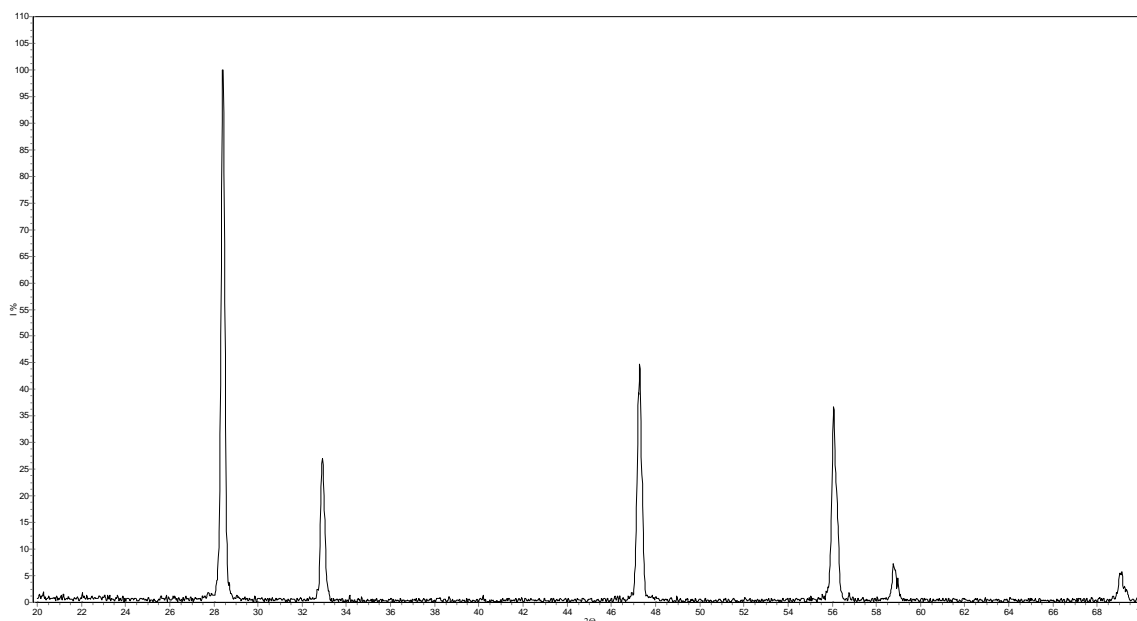


Рисунок 3 – Рентгенограмма $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$.

3.1.2 Химическое взаимодействие двойных перовскитов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}; x = 0, 0.2$) с твердыми электролитами

Возможность протекания химической реакции между двойными перовскитами и твердыми электролитами ($\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$) определяли методом контактных отжигов смесей, содержащих 50 масс. % соответствующего кобальтита и 50 масс. % электролита, с последующим рентгенофазовым анализом.

Смеси получали перетиранием в ступке порошкообразных образцов в массовом соотношении 50:50 с добавлением этилового спирта и отжигали в течение 12 часов в интервале температур $900 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 1200$ с шагом 50 – 100 $^\circ\text{C}$ в воздушной атмосфере.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-6 в $\text{K}\alpha$ -излучении меди ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) в интервале углов $20^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$. Для фазового анализа использовали картотеку JCPDS PDF – 4+.

Обнаружено, что химическая реакция между изучаемыми двойными перовскитами и электролитом $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$ протекает уже при 900 $^\circ\text{C}$. В качестве примера на рисунке 4 приведена рентгенограмма смеси $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ – $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$ (50:50 масс. %).

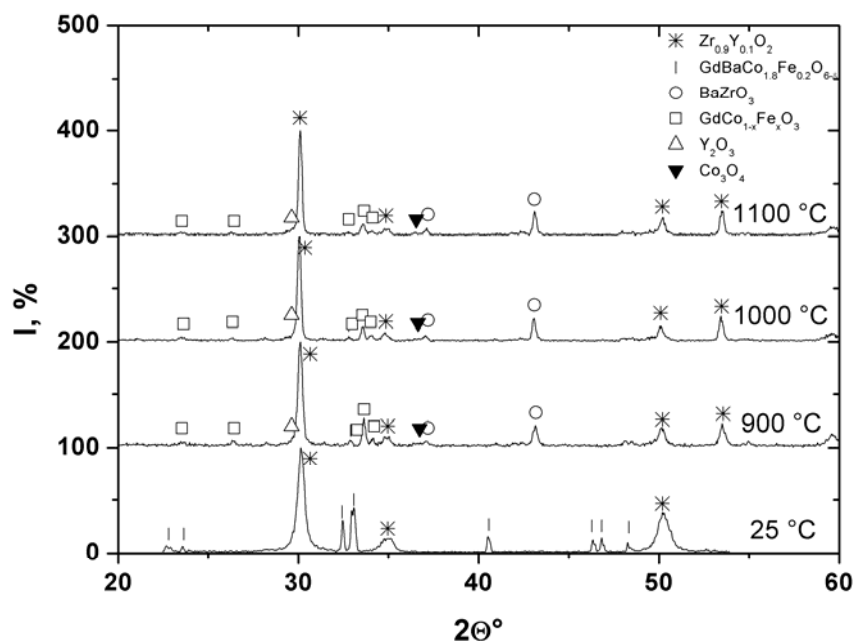


Рисунок 4 – Рентгенограммы смеси $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ - $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$ (50:50 масс. %) при различных температурах отжига.

В результате взаимодействия образуются следующие продукты: BaZrO_3 , $\text{GdCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$, Y_2O_3 и Co_3O_4 . Все соединения, за исключением $\text{GdCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_3$, характеризуются низкой электропроводностью, поэтому на границе раздела катод-электролит в ТОТЭ прогнозируется образование изолирующего слоя, препятствующего транспорту ионов кислорода и электронов. Применение $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$ в качестве электролита ТОТЭ в паре с $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}$; $x = 0, 0.2$), таким образом, невозможно, поскольку температура припекания катода на электролит составляет не менее 950°C .

Химическое взаимодействие двойных перовскитов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$; $x = 0, 0.2$) с $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ начинается при температурах выше 1050°C для $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и выше 1100°C для $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$, $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$, тогда как $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ вступает во взаимодействие с $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ при более низких температурах, а именно, выше 1000°C .

В качестве примера на рисунках 5 и 6 приведены дифрактограммы смесей $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ с $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ и с железо-замещенным кобальтитом $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$. Видно, что в результате реакции образуется кобальтит бария BaCoO_3 , а также Co_3O_4 , кроме того, вероятно, происходит растворение Gd в $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$.

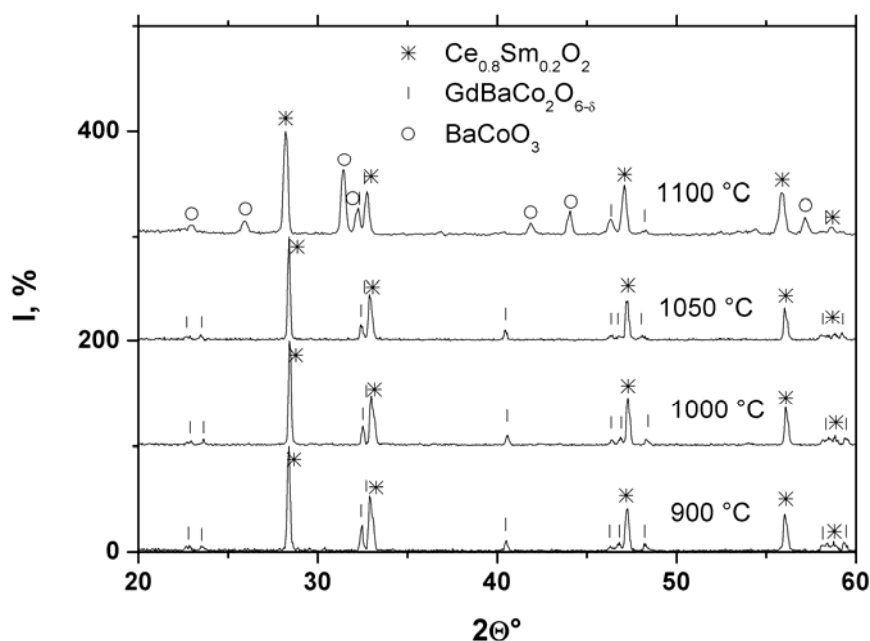


Рисунок 5 – Рентгенограммы смеси $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ (50:50 масс. %) при различных температурах отжига.

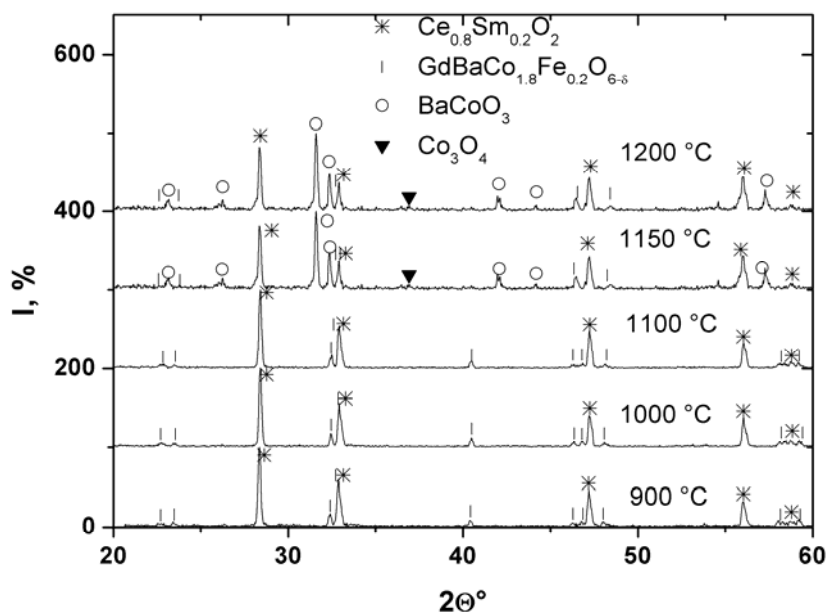


Рисунок 6 – Рентгенограммы смеси $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ - $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ (50:50 масс. %) при различных температурах отжига.

Таким образом, введение железа и марганца в подрешетку кобальта повышает температуру начала взаимодействия двойных перовскитов с электролитом $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$, что бесспорно является преимуществом замещенных двойных перовскитов по сравнению с $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$. Кроме того, с точки зрения повышения химической стабильности исходного соединения

GdBaCo₂O_{6-δ} допирование его железом и марганцем более предпочтительно по сравнению с замещением медью, введение которой, напротив, понижает химическую стабильность матричного двойного перовскита.

Исходя из полученных результатов, в дальнейших исследованиях была предпринята попытка предотвратить взаимодействие Zr_{0.9}Y_{0.1}O₂ и GdBaCo_{2-x}M_xO_{6-δ} (M = Mn, Fe, Cu; x = 0, 0.2) введением между ними промежуточного плотного слоя Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂.

Таким образом, для последующих измерений электрохимических свойств двойных перовскитов в качестве твердых электролитов были выбраны Zr_{0.9}Y_{0.1}O₂, Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂ и Zr_{0.9}Y_{0.1}O₂, покрытый буферным слоем Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂.

3.1.3 Оценка электрохимической активности катодов на основе GdBaCo_{2-x}M_xO_{6-δ} (M = Mn, Fe, Cu; x = 0, 0.2) по их поляризационному сопротивлению

3.1.3.1 Поляризационное сопротивление катодов GdBaCo_{2-x}M_xO_{6-δ} (M = Mn, Fe, Cu; x = 0, 0.2) при фиксированной температуре припекания

Измерение величины поляризационного сопротивления (ASR) проводили методом импедансной спектроскопии на импедансметре «Элинс Z500-PX» на симметричных ячейках:

катодный материал | электролит | катодный материал.

В качестве электролитов использовали Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂ и Zr_{0.9}Y_{0.1}O₂ с нанесенным на него буферным слоем Ce_{0.8}Sm_{0.2}O₂.

Таблетки электролита диаметром 13 мм и толщиной 1-2 мм предварительно изготавливали путем холодного прессования под давлением 40 кГс/см² и спекали при температуре 1500 °С в течение 6 часов. Исследуемые оксиды наносили тонким слоем на противоположные стороны электролита методом трафаретной печати в виде суспензии в 5% этанольном растворе поливинилбутираля и припекали при температуре 1000 °С в течение 6 часов. В случае электролита YSZ на таблетки предварительно наносили методом трафаретной печати промежуточный слой SDC в виде суспензии в 5%

этанольном растворе поливинилбутираля, припекание проводили при температуре 1400 °С 6 часов.

Таблетки закрепляли между платиновыми контактами в ячейке специальной конструкции (рисунок 7) и помещали в печь.

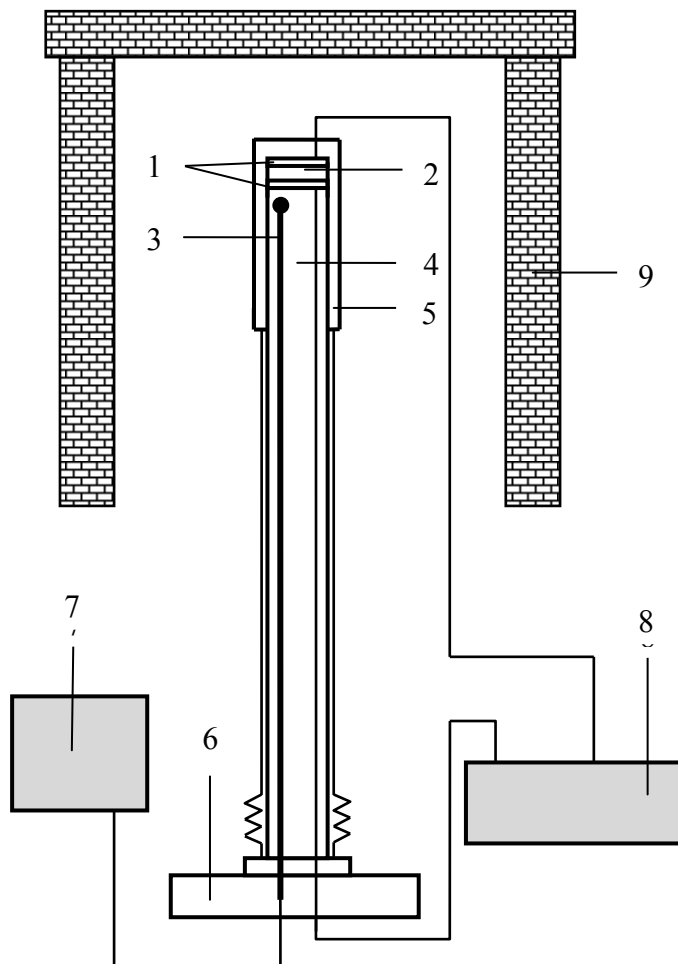


Рисунок 7 – Схема установки для измерения поляризационного сопротивления катодных материалов: 1 – платиновые контакты; 2 – исследуемая электрохимическая ячейка; 3 – термопара; 4 – алуновая трубка; 5 – алуновый колпачок; 6 – фланец; 7 – терморегулятор; 8 – импедансметр; 9 – печь.

Импеданс, или полное комплексное сопротивление цепи переменному току, Z^* определяется как:

$$Z^* = Z' - jZ'', \quad (7)$$

где Z' , Z'' – активная (действительная) и реактивная (мнимая) составляющие импеданса.

Графическая зависимость импеданса от частоты $Z^*(\omega)$ в координатах Z' , Z'' (координаты Найквиста) называется годографом импеданса, или его спектром.

Построение годографа импеданса является удобным приемом при интерпретации частотных зависимостей импеданса. В этом случае анализируется соответствие вида годографа изучаемой ячейки годографу определенной комбинации простейших электрических элементов (сопротивление, емкость), или электрической эквивалентной схеме. Каждый компонент электрической эквивалентной схемы характеризует тот или иной физический, химический или электрохимический процесс, протекающий в изучаемой системе.

На рисунке 8 представлена электрическая эквивалентная схема, моделирующая электрическое поведение твердого электролита с не полностью блокирующими электродами. Такого рода электроды означают, что через межфазную границу раздела электрод | электролит может протекать электрический ток. В этом случае сопротивление R характеризует сопротивление, связанное с протеканием реакции на границе электрод | электролит [1].

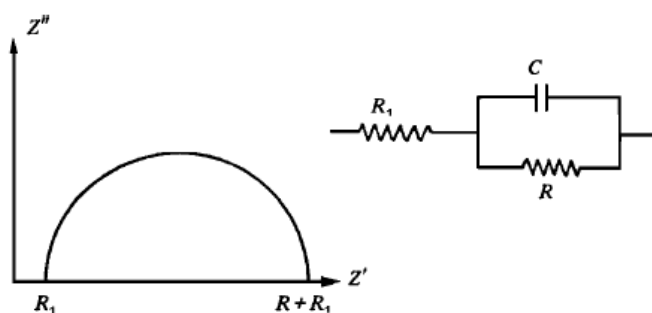


Рисунок 8 – Эквивалентная схема электрохимической ячейки с не полностью блокирующими электродами.

Один из путей анализа спектров импеданса заключается в нахождении величин элементов заранее принятой электрической эквивалентной схемы

путем обработки экспериментальных данных с помощью различного программного обеспечения на персональном компьютере.

В настоящей работе измерения проводили в интервале частот от 10 Гц до 500 кГц с амплитудой переменного напряжения 50 мВ и температурном интервале $700 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 1100$ с шагом $50 ^\circ\text{C}$. Полученные годографы анализировали в программном пакете ZView.

Типичные годографы импеданса ячейки $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} \mid \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2 \mid \text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ представлены на рисунке 9.

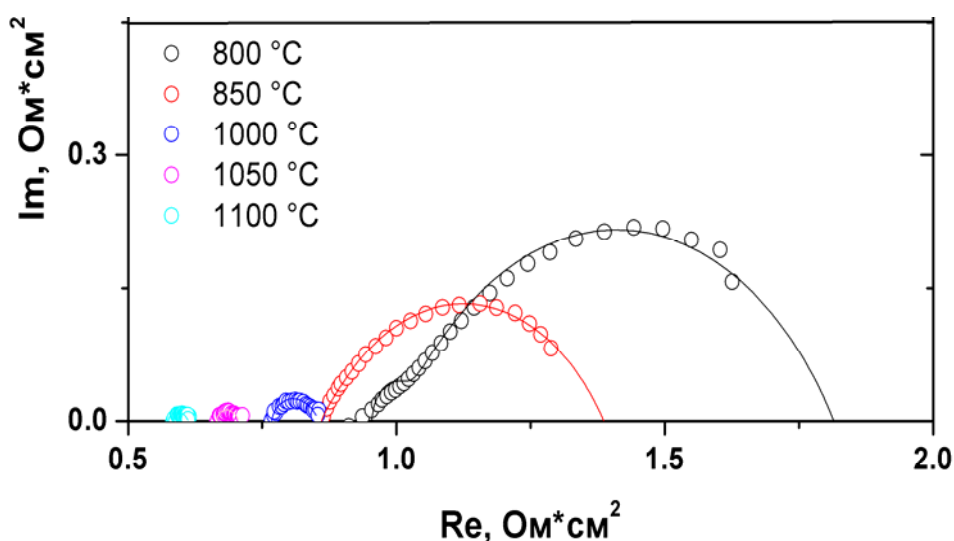


Рисунок 9 – Спектры импеданса ячейки $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta} \mid \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2 \mid \text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ при различных температурах эксперимента.

Обработку полученных данных проводили по эквивалентной схеме, приведенной на рисунке 10.

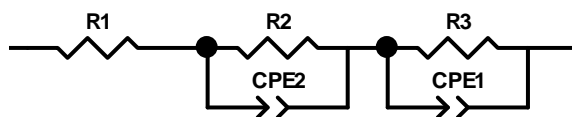


Рисунок 10 – Эквивалентная схема симметричных ячеек катодный материал | электролит | катодный материал.

Сопротивление R_1 , отсекаемое на оси действительной части импеданса, соответствует сопротивлению электролита [2-4]. Сопротивления R_2 и R_3 связаны с протеканием реакции на границах электрод-электролит. Для симметричной ячейки измеренное поляризационное сопротивление есть сумма поляризационных сопротивлений обоих электродов. Следовательно, поляризационное сопротивление с поправкой на площадь электрода рассчитывается как:

$$ASR = \frac{(R_2 + R_3)S}{2}, \quad (8)$$

где S – площадь электрода, см^2 [5].

Температурная зависимость поляризационного сопротивления $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$, $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$, $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$, $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ на электролите $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ представлена на рисунке 11. На том же рисунке представлена аналогичная зависимость для $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$, наиболее часто используемого катодного материала.

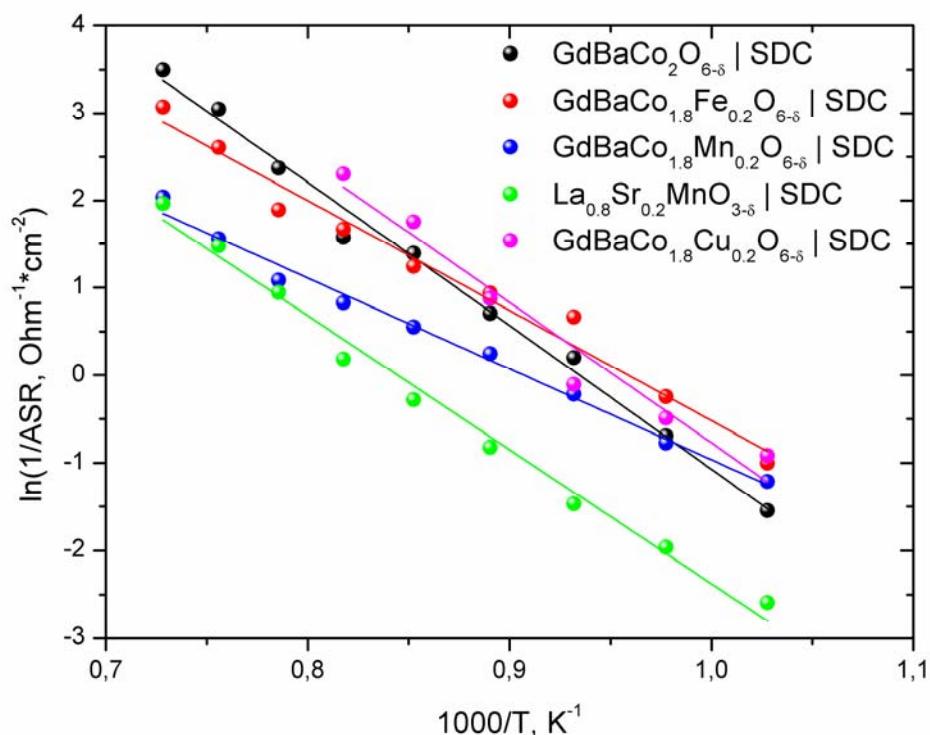


Рисунок 11 – Поляризационное сопротивление катодов ячейки на основе $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ как функция температуры.

Очевидно, что введение Fe и Mn в $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ несколько увеличивает значение поляризационного сопротивления, причем для Mn этот эффект выражен практически во всем исследуемом диапазоне температур, а именно 750 – 1100 °С. Тем не менее влияние Fe оказывается положительным в температурном интервале 700 – 850 °С, что позволяет снизить рабочую температуру ТОТЭ. Допирование исходного двойного перовскита Cu приводит к снижению значения поляризационного сопротивления во всем исследуемом интервале температур.

Важным обстоятельством является то, что электрохимическое поведение изучаемых двойных перовскитов $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($M = \text{Mn, Fe, Cu}$; $x = 0, 0.2$) характеризуется меньшим поляризационным сопротивлением, чем $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3-\delta}$, что подтверждает перспективность применения катодов на базе $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($M = \text{Mn, Fe, Cu}$; $x = 0, 0.2$).

Из рисунках 12-14 также видно, что промежуточный слой электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ на таблетке $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$ позволил значительно улучшить результат по сравнению с чистым $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$ электролитом.

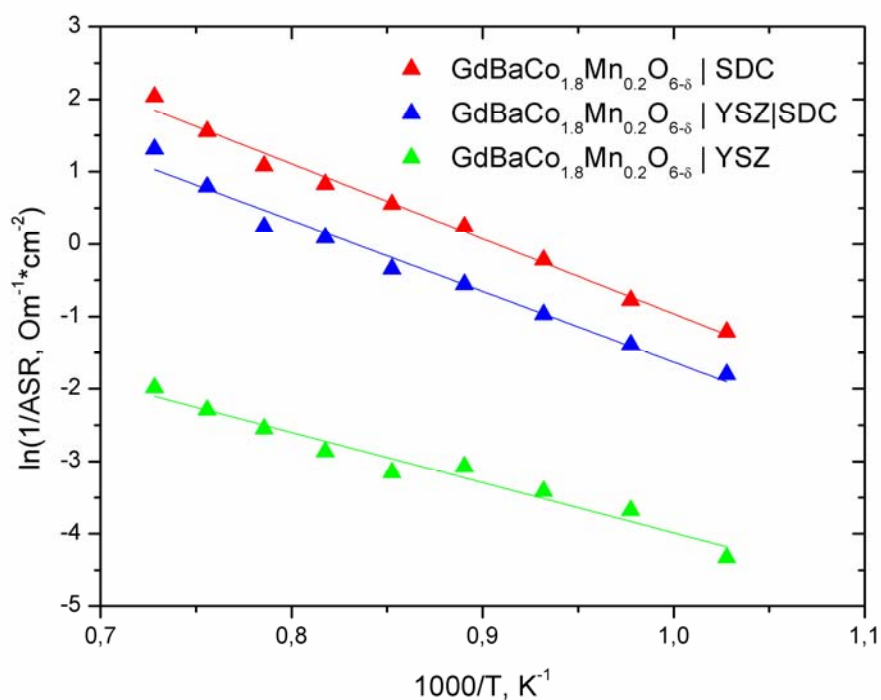


Рисунок 12 – Температурная зависимость поляризационного сопротивления $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ для ячеек на основе различных твердых электролитов.

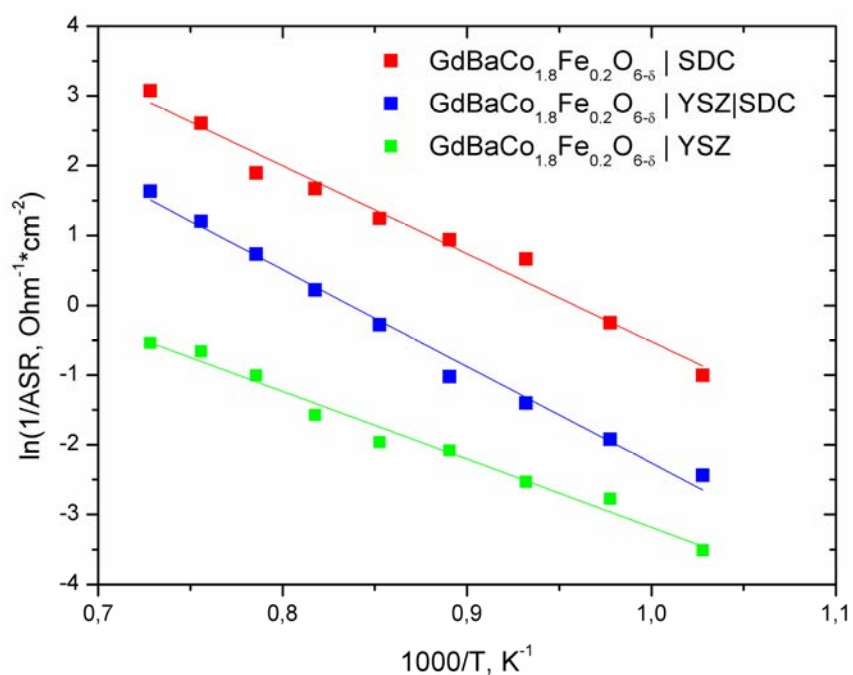


Рисунок 13 – Температурная зависимость поляризационного сопротивления $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ для ячеек на основе различных твердых электролитов.

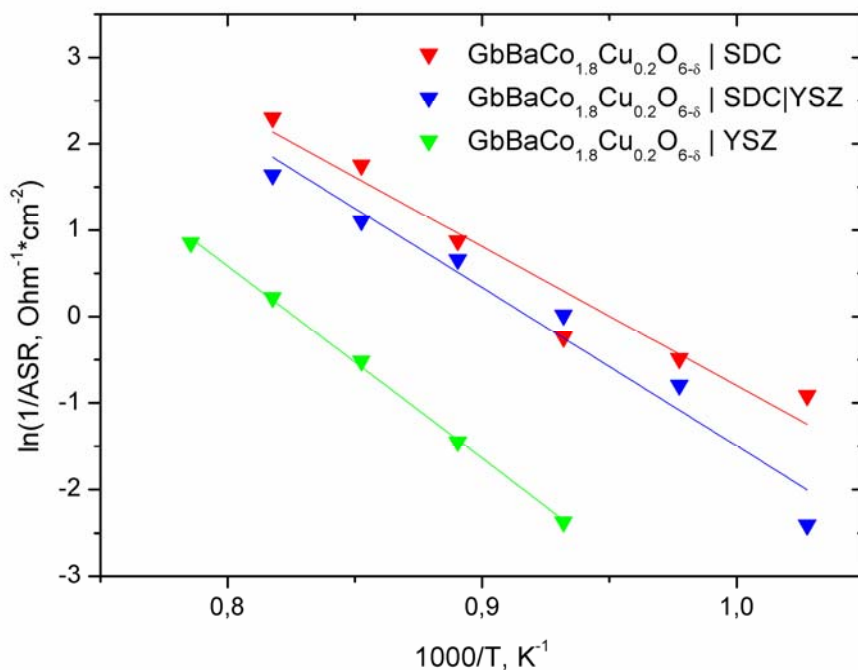


Рисунок 14 – Температурная зависимость поляризационного сопротивления $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ для ячеек на основе различных твердых электролитов.

Данное обстоятельство хорошо согласуется с результатами исследований химической совместимости. Поскольку буферный слой $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ препятствует непосредственному контакту изучаемых кобальтитов и $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$, он, следовательно, ограничивает образование изолирующего слоя продуктов взаимодействия. Таким образом, применение в ТОТЭ $\text{Zr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_2$ вместе с $\text{GdBaCo}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Cu}; x = 0, 0.2$) возможно в случае введения между ними промежуточного слоя электролита $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$.

По итогам проведенных исследований следует отметить, что наиболее эффективным допантом в случае замещения $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ по подрешетке кобальта является Fe, поскольку его введение в рассматриваемый двойной перовскит приводит не только к увеличению химической стабильности данного соединения, что немаловажно для длительного и эффективного функционирования $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ как катода ТОТЭ, но также и к уменьшению поляризационного сопротивления катодного материала в среднетемпературном интервале. Исходя из вышесказанного, для дальнейшего определения оптимальной температуры припекания катодного материала на электролит $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ был выбран двойной перовскит $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$.

3.1.3.2 Определение оптимальной температуры припекания катода на основе $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$

Определение оптимальной температуры припекания катодных материалов на $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ электролит проводили путем измерения поляризационного сопротивления катодов, припеченных на таблетку электролита при различных температурах отжига. Таблетки электролита диаметром 13 мм и толщиной 1-2 мм предварительно изготавливали путем холодного прессования под давлением 40 кГс/см^2 и спекали при температуре 1500°C в течение 6 часов. Исследуемые оксиды наносили тонким слоем на противоположные стороны электролита методом трафаретной печати в виде суспензии в 5% этанольном растворе поливинилбутираля и припекали при различных температурах в интервале $950 \leq T, ^\circ\text{C} \leq 1100$ с шагом 50°C в течение

6 часов. Измерение величины поляризационного сопротивления изготовленных образцов проводили методом импедансной спектроскопии как описано выше.

На рисунке 15 приведена температурная зависимость поляризационного сопротивления $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$, полученная при различных температурах припекания катода на $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ электролит, на рисунке 16 в виде графической зависимости изображено поляризационное сопротивление как функция температуры припекания катода при температуре эксперимента 700 °С. Очевидно, что температура припекания оказывает значительное влияние на электрохимическое поведение катода. Так, для катода $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$, припеченного на электролит при температуре 1000 °С (температура эксперимента 700 °С), получено значение поляризационного сопротивления $0.148 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$, тогда как значения поляризационного сопротивления при температурах припекания 950, 1050 и 1100 °С равны 0.440, 0.296 и $0.529 \text{ Ом}\cdot\text{см}^2$ соответственно.

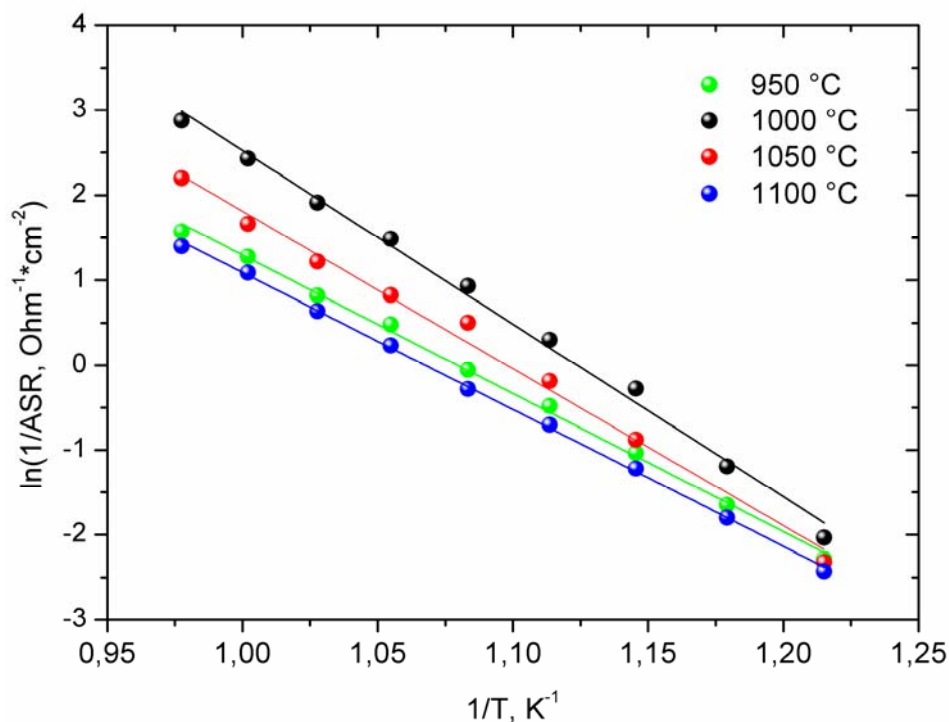


Рисунок 15 – Температурная зависимость поляризационного сопротивления $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ при различных температурах припекания на $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ электролит.

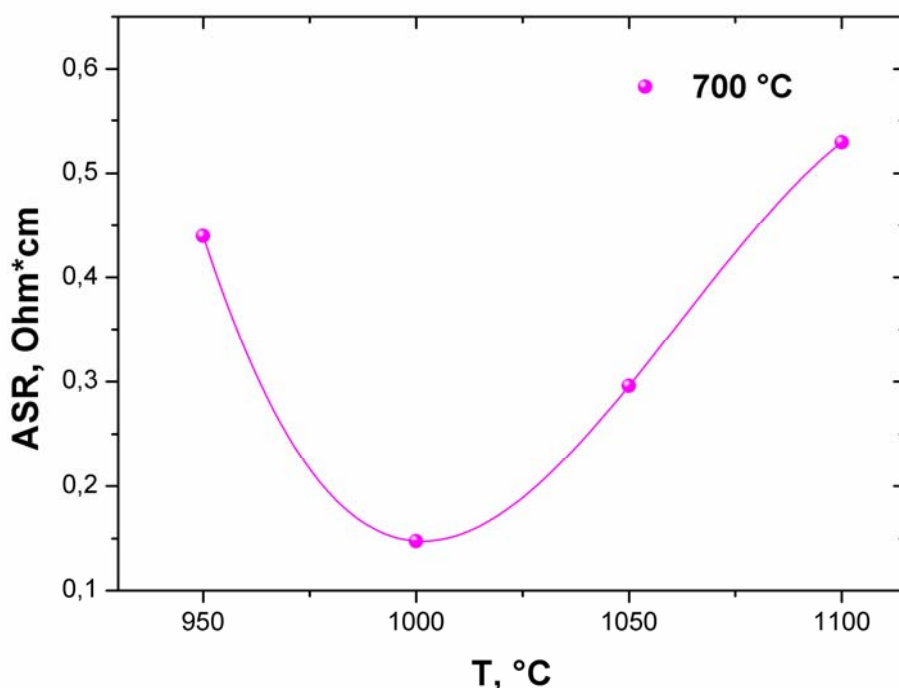


Рисунок 16 – Поляризационное сопротивление ячейки $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta} \mid \text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2 \mid \text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ как функция температуры припекания катодного материала, температура эксперимента 700 °C.

Влияние температуры припекания катода на его электрохимическое поведение объясняется воздействием двух факторов. С одной стороны, оказывает влияние степень адгезии катодного материала к поверхности электролита. В случае плохого контакта между катодным материалом и электролитом сопротивление протеканию электрохимической реакции восстановления кислорода вносит существенный вклад в общее сопротивление системы. Повышение температуры припекания позволяет обеспечить достаточную адгезию катодного слоя и уменьшить сопротивление. С другой стороны, при увеличении температуры за счет спекания зерен поликристаллического катодного слоя уменьшается эффективная длина границы раздела трех фаз. Это в свою очередь увеличивает поляризационное сопротивление на границе раздела катод/электролит. Оптимальная температура, припекания катодного материала на электролит, таким образом, позволяет сбалансировать два противоположным образом влияющие фактора и

получить в результате хорошо припеченный катодный слой с развитой пористой структурой.

Величина поляризационного сопротивления – один из главных критериев при выборе катодного материала. Считается, что величина поляризационного сопротивления катодного материала, обеспечивающая эффективное функционирование ТОТЭ, должна быть не более $0.15 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2$ [6]. Таким образом, двойной перовскит $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ возможно использовать в качестве катода ТОТЭ уже при температуре 700°C при условии, что температура припекания катодного слоя составляет 1000°C . Дальнейшая оптимизация микроструктуры и создание композиционных катодных материалов на основе $\text{GdBaCo}_{1.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{6-\delta}$ и $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_2$ электролита, вероятно, позволят достигнуть меньших величин поляризационного сопротивления катодов.

3.2 Электрохимический транспорт кислорода в материале катода топливного элемента

Для исследования электротранспортных процессов в материале катода выбраны материалы со структурой искаженного перовскита, а именно, ферриты лантана-стронция, допированные никелем, следующего состава $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1, 0.2$; $y=0.1, 0.2$).

Исходные порошки катодных материалов синтезированы методом полимерно-солевых композиций с использованием растворов нитратов соответствующих металлов, в качестве топлива и комплексообразователя выступал поливиниловый спирт (ПВС) марки 11/2 и по стандартной керамической технологии. По методу полимерно-солевых композиций растворы нитратов металлов смешивали в стехиометрическом отношении, добавляли рассчитанное количество 10% раствора ПВС и упаривали полученный гомогенный раствор в фарфоровой чашке досуха. При дальнейшем нагревании сухой остаток в чашке пиролизуется. Полученный порошкообразный продукт отжигали при 1000°C в течение 12 ч. По методу

твердофазного синтеза точные навески исходных оксидов и карбоната стронция смешивали и перетирали в среде этанола. Полученную смесь отжигали ступенчато при температурах 850, 950 и 1100°C в течение 20 часов на первых двух стадиях и 120 часов на последней, с промежуточными перетираниями после каждых 20 часов отжига. Дисперсность полученных порошков изучена методом лазерной дифракции на приборе SALD-7101, результаты представлены на рисунке 17.

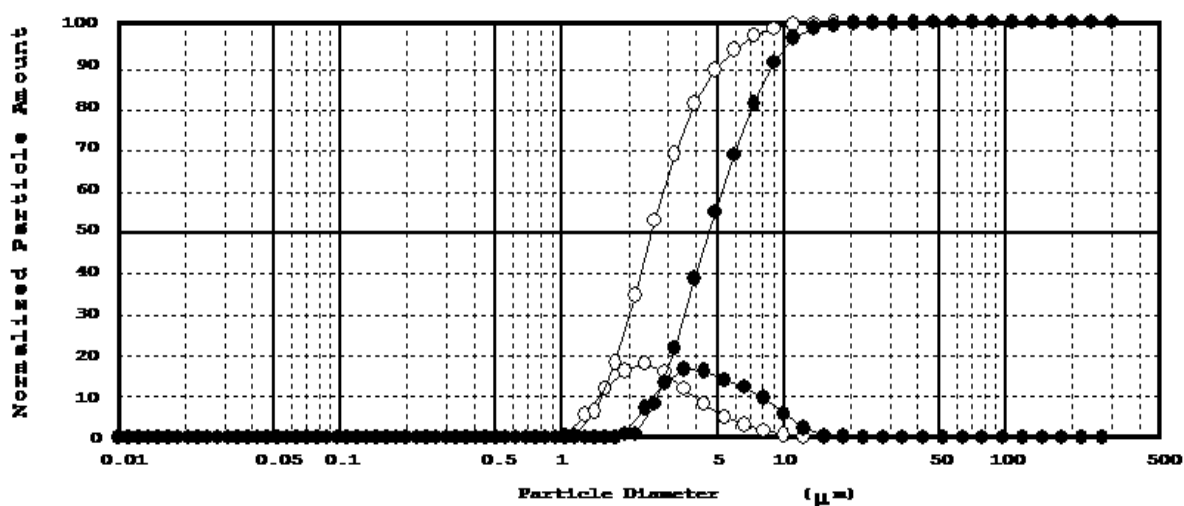
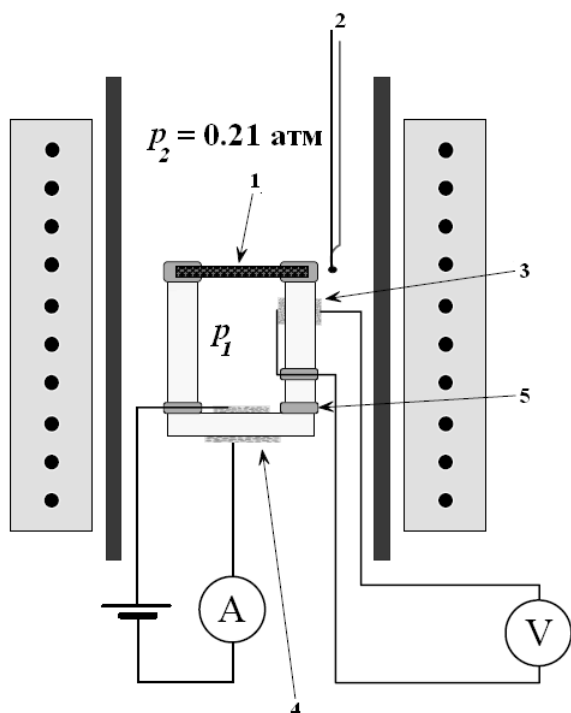


Рисунок 1.7 — Распределение по крупности частиц сложного оксида $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, полученного: 1) методом полимерно-солевых композиций и 2) стандартной керамической технологии.

Процесс изготовления образцов для исследования включал следующие стадии:

1. Прессование соответствующего порошка в диски диаметром 20 мм при давлении 40 МПа;
2. Спекание спрессованных дисков при температурах 1200 – 1400 °C в течение суток.

Испытание транспортных свойств по ионам кислорода проводили путём измерения кислородопроницаемости газоплотных образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1, 0.2$; $y=0.1, 0.2$), в стационарных условиях. Измерения выполнены с помощью электрохимической ячейки из стабилизированного диоксида циркония, снабженной электрохимическим насосом и датчиком парциального давления кислорода (рисунок 18).



- 1 – образец ;
- 2 – термопара ;
- 3 – датчик $p(\text{O}_2)$
- 4 – кислородный насос;
- 5 – высокотемпературное стекло.

Рисунок 18 – Схема установки для аттестации мембран.

Из внутренней области ячейки откачивали кислород при помощи кислородного насоса при заданном значении силы тока I . При постоянном токе откачки кислорода из ячейки внутри нее через некоторое время устанавливалось постоянное во времени парциальное давление кислорода p_1 , фиксируемое с помощью кислородного датчика. Это свидетельствовало о достижении системой стационарного состояния, т.е. равенства потоков кислорода, удаляемого из ячейки кислородным насосом (J_1) и поступающего в ячейку за счет кислородопроницаемости через герметично приклеенный газоплотный образец (J_2). Измерения проводили при различных значениях потока кислорода через образец. При этом парциальное давление кислорода внутри измерительной ячейки варьировалось в интервале $10^{-3} - 0.1$ атм.

Используя закон Фарадея для расчета потока кислорода, удаляемого из ячейки с помощью кислородного насоса $J_1 = I/(4F)$, и условие стационарности ($J_1 = J_2$), можно рассчитать плотность потока газообразного кислорода j , проходящего через газоплотный оксидный керамический образец площадью S :

$$j = \frac{I}{4FS}. \quad (9)$$

Величина удельной кислородопроницаемости определяется следующим образом:

$$J(O_2) = j \times d \times \left[\ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \right]^{-1} \quad (10)$$

Экспериментальные зависимости плотности потока кислорода j от соотношения парциальных давлений кислорода p_2/p_1 (где $p_2=0.21$ атм.) с разных сторон оксидных мембран толщиной 1мм представлены на рисунке 19. Следует отметить хорошую воспроизводимость результатов, полученных на разных образцах состава $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$.

Сравнение кислородопроницаемости исследуемых оксидных материалов при 900°C представлены на рисунке 20, а температурные зависимости плотностей потока кислорода при перепаде парциального давления кислорода $p_2/p_1 = 10$ с рассчитанными энергиями активации – на рисунке 21. Из представленных на рисунках 20 и 21 зависимостей видно, что увеличение содержания стронция на 10% относительно состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ приводит к резкому увеличению кислородопроницаемости, тогда как возрастание концентрации никеля также на 10% незначительно уменьшает её. Замедление кислородно-ионного транспорта для сложного оксида $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ может быть связано с локальными искажениями вокруг катионов Ni^{2+} , или их ассоциацией с кислородными вакансиями.

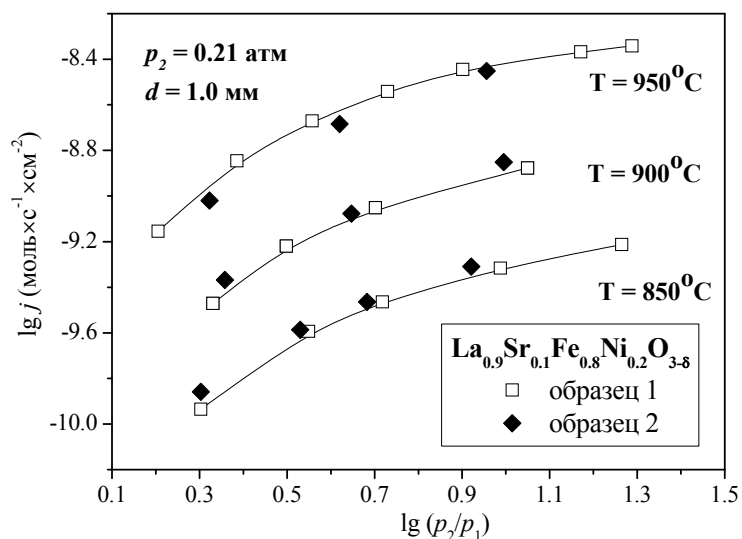
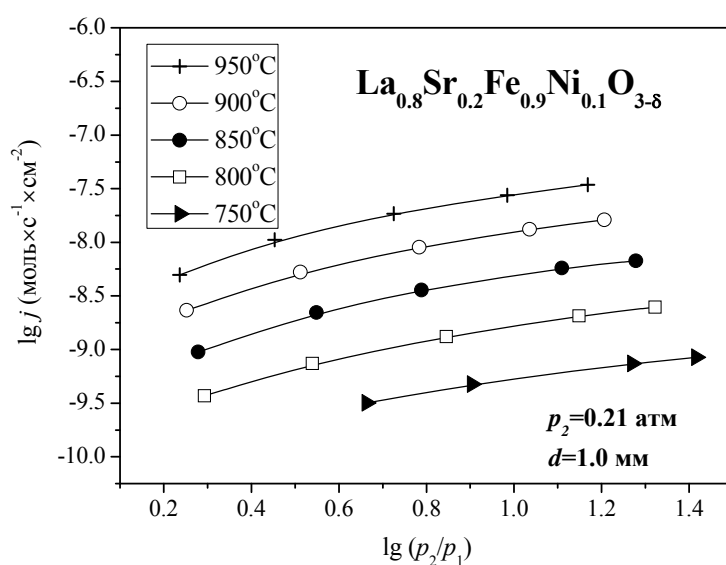
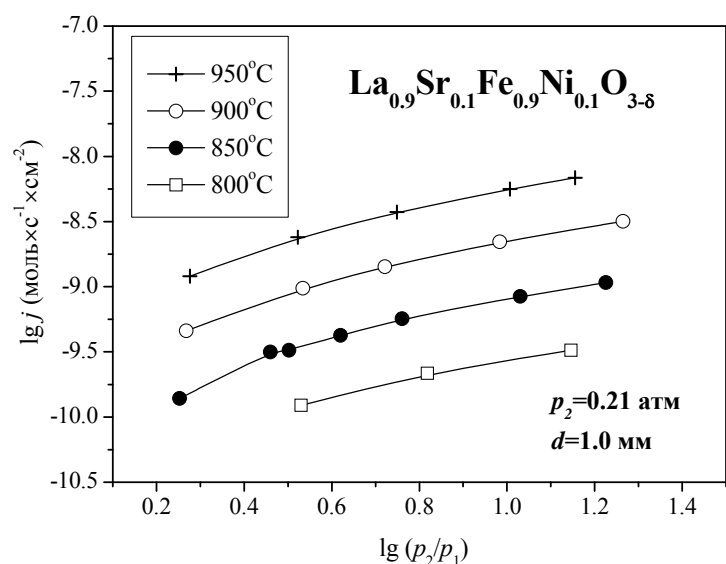


Рисунок 19 – Изотермические зависимости плотности потока кислорода j через керамические образцы $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1, 0.2$; $y=0.1, 0.2$) толщиной 1 мм от градиента парциального давления кислорода.

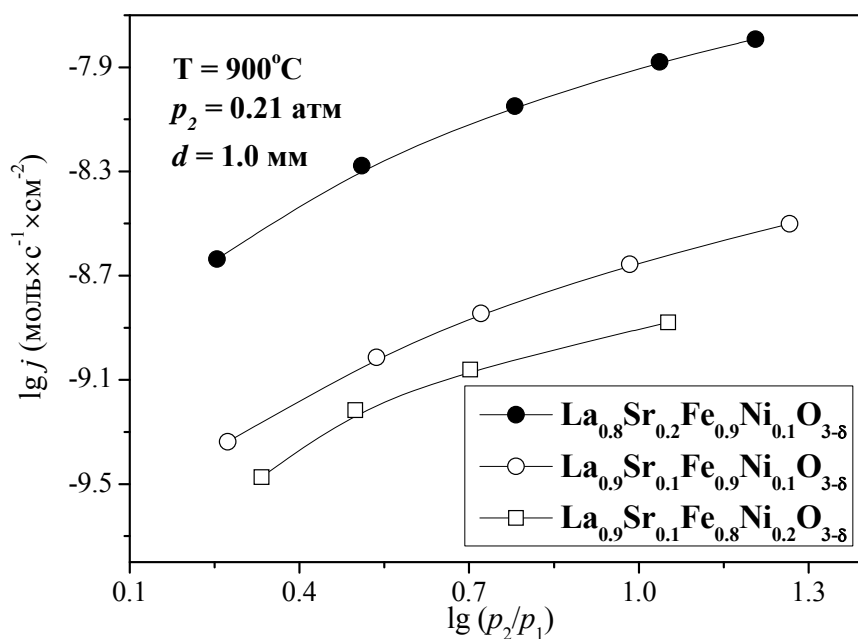


Рисунок 20 – Сравнение плотностей потока кислорода в сложных оксидах $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1, 0.2$; $y=0.1, 0.2$) от градиента парциального давления кислорода при 900°C .

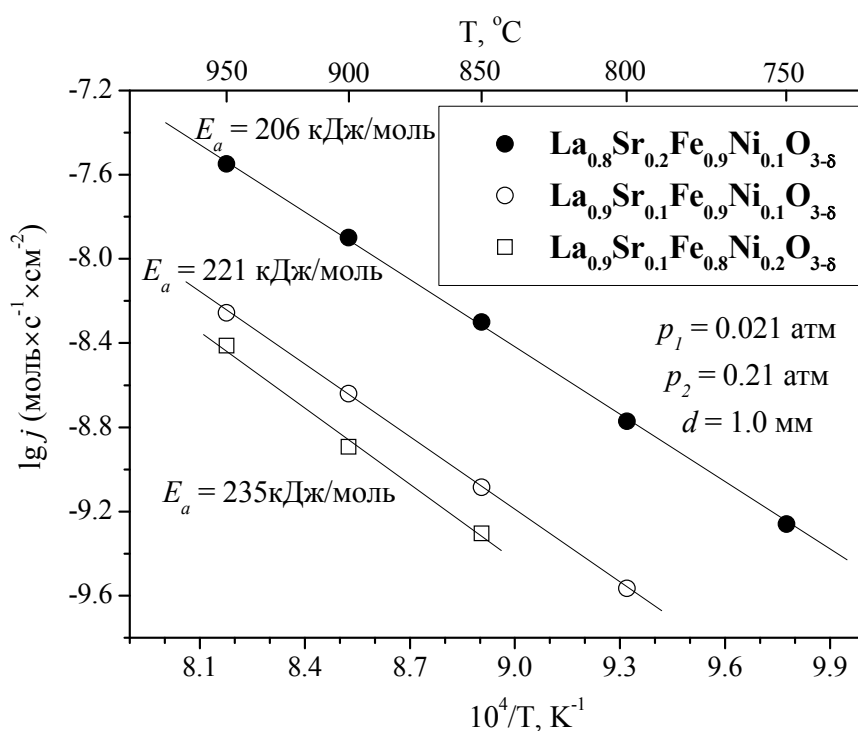


Рисунок 21 – Температурные зависимости плотностей потока кислорода через сложные оксиды $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.1, 0.2$; $y=0.1, 0.2$) при градиенте парциального давления кислорода $p_2/p_1 = 10$.

На рисунке 22 представлены зависимости плотности потока кислорода j и удельной кислородопроницаемости $J(\text{O}_2)$ для мембран состава $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ различной толщины $d = 1.0$ мм и $d = 0.6$ мм от градиента парциального давления кислорода. Величину $J(\text{O}_2)$ используют для установления лимитирующей стадии кислородопроницаемости, и рассчитывают следующим образом:

$$J(\text{O}_2) = j \times d \times \left[\ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) \right]^{-1} \quad (11)$$

Так как удельная кислородопроницаемость $J(\text{O}_2)$ пропорциональна произведению $j \times d$, то в случае пренебрежимо малого вклада обменных процессов, происходящих на поверхности мембраны (скорость обмена на границе раздела фаз очень высока), её величина не должна зависеть от толщины мембраны, или возрастать с увеличением толщины мембраны, когда поверхностные процессы лимитируют кислородно-ионный транспорт. В нашем случае (см. рисунок 22) увеличение толщины мембраны приводит к убыванию плотности потока кислорода j , проходящего через мембрану $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, и возрастанию удельной кислородопроницаемости $J(\text{O}_2)$, что свидетельствует о соизмеримых скоростях процессов переноса через толщину мембраны и обмена твердое \leftrightarrow газ. Относительные вклады обеих лимитирующих стадий могут быть оценены с помощью следующего соотношения:

$$\frac{1}{j} \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right) = \frac{16F^2 d}{RT\sigma_{\text{амб}}} + k_1^{-1} + k_2^{-1} = \frac{16F^2}{RT\sigma_{\text{амб}}} (d + d_k), \quad (12)$$

где k_1 и k_2 – коэффициенты, характеризующие обмен кислорода поверхности мембраны с газовой фазой по разные стороны мембраны с парциальными давлениями кислорода p_1 и p_2 соответственно, d_k – критическая толщина мембраны, отвечающая смене кинетически контролируемого режима кислородопроницаемости на диффузионный режим, который определяется амбиполярной проводимостью $\sigma_{\text{амб}}$.

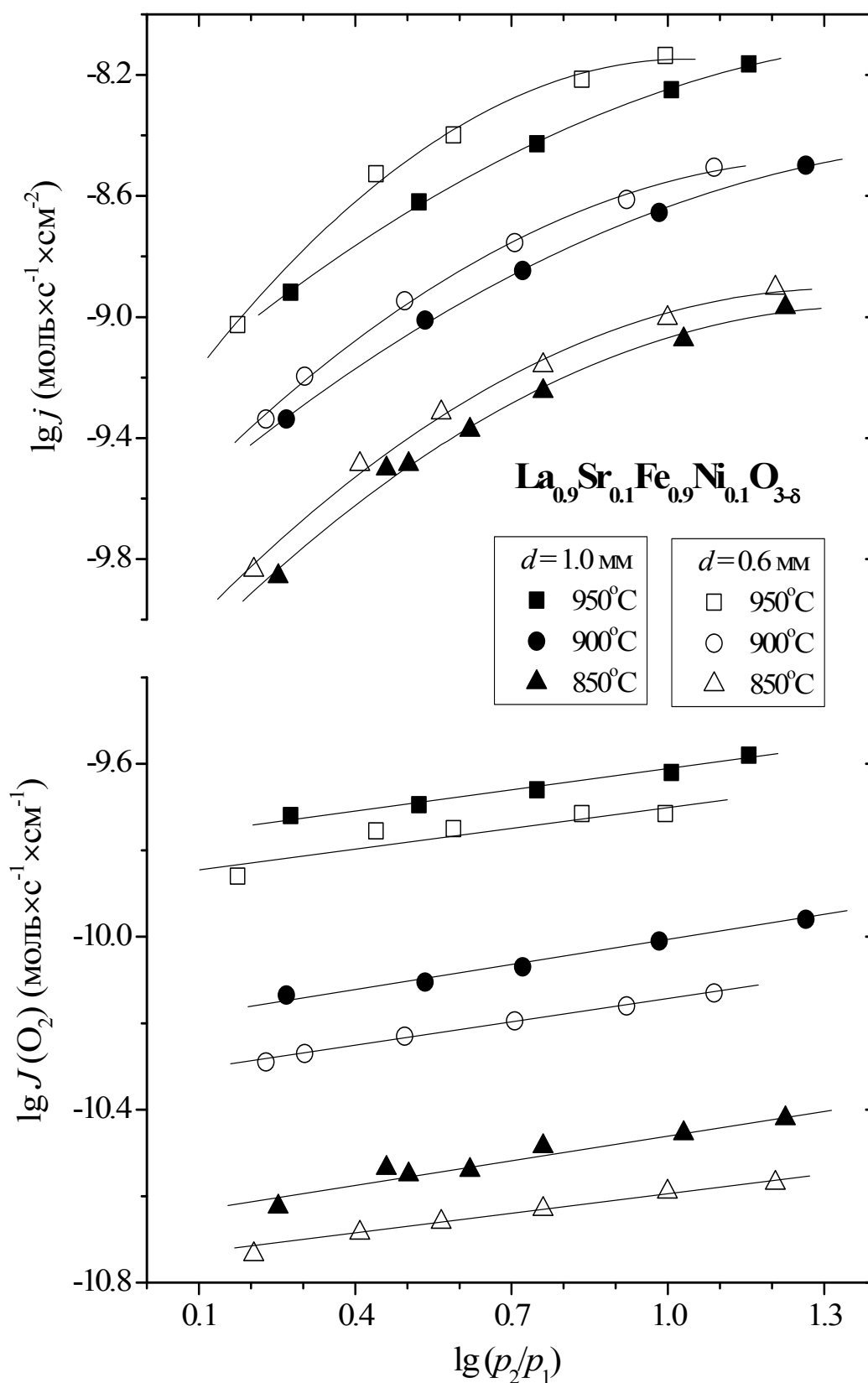


Рисунок 22 – Плотности потока кислорода j и удельная кислородопроницаемость $J(\text{O}_2)$ оксидной мембраны $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ толщиной $d = 1.0 \text{ mm}$ и $d = 0.6 \text{ mm}$ от градиента парциального давления кислорода.

Рассчитанные из соотношения (12) средние значения амбиполярной проводимости $\sigma_{амб}$, коэффициенты поверхностного обмена $(k_2^{-1}+k_1^{-1})$ и критическая толщина мембраны d_k для оксидной мембраны $La_{0.9}Sr_{0.1}Fe_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ от градиента парциального давления кислорода представлены на рисунке 23. Из графика на рисунке 23 видно, что средние значения амбиполярной проводимости для $La_{0.9}Sr_{0.1}Fe_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$ на 4-5 порядков ниже соответствующих значений общей удельной электропроводности при данных температурах и, поэтому, примерно равны средним значениям удельной кислородно-ионной проводимости σ_o , исходя из определения амбиполярной проводимости:

$$\sigma_{амб} = \frac{\sigma_o \sigma_{\Sigma}}{\sigma_o + \sigma_{\Sigma}}, \quad (13)$$

где σ_{Σ} - общая электронная электропроводность, а $\sigma_o + \sigma_{\Sigma} = \sigma$ - общая удельная электропроводность.

Возрастание $\sigma_{амб} \approx \sigma_o$ с понижением парциального давления кислорода p_I и увеличением температуры свидетельствует о том, что кислородный транспорт контролируется концентрациями вакансий кислорода δ в $La_{0.9}Sr_{0.1}Fe_{0.9}Ni_{0.1}O_{3-\delta}$. С другой стороны, коэффициенты обмена (k_2+k_1) практически не зависят от парциального давления кислорода в исследуемых условиях, и возрастают с температурой, а критическая толщина мембраны d_k уменьшается с температурой и возрастанием парциального давления кислорода p_I . Такое поведение рассматриваемых параметров свидетельствует о возрастании роли поверхностного обмена кислорода с понижением температуры и парциального давления кислорода p_I .

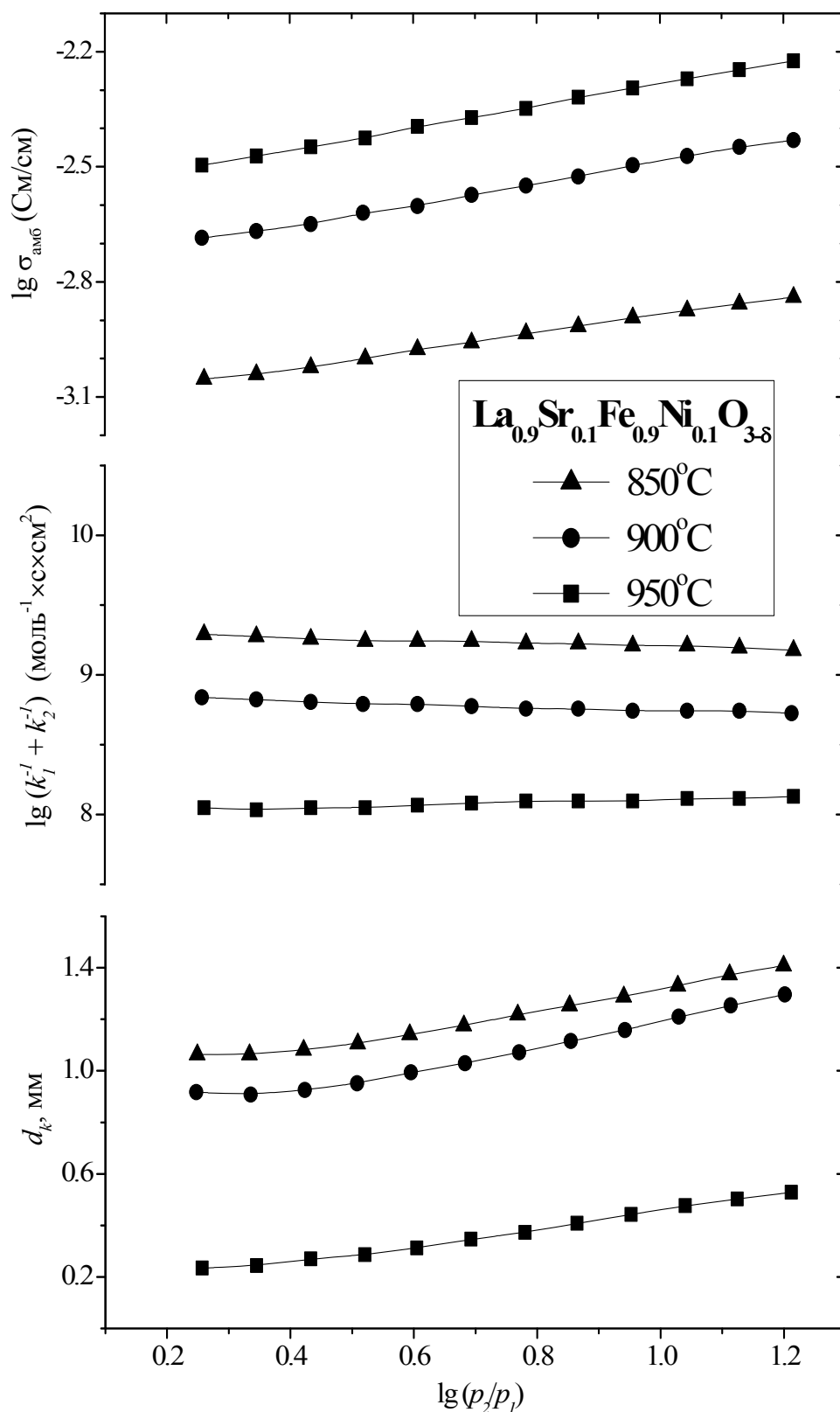


Рисунок 23. Рассчитанные средние значения амбиполярной проводимости $\sigma_{\text{амб}}$, коэффициенты поверхностного обмена кислорода $(k_2^{-1} + k_l^{-1})$ и критическая толщина мембраны d_k для оксидной мембраны $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ от градиента парциального давления кислорода.

3.3 Определение равновесного состава компонентов при каталитической конверсии метана.

Основным управляющим параметром процесса дозированного окисления метана является значение активности молекулярного кислорода в газовой фазе, задаваемое с помощью кислород-проводящей керамического катализатора. Выбор активности кислорода в качестве управляющего параметра позволяет рассматривать процесс конверсии как гомогенный и не учитывать индивидуальные характеристики самого катализатора. Для реализации последующих расчётов будем полагать, что окисление метана на поверхности идёт в квазиравновесных условиях, т.е. будем рассматривать реакционную смесь как равновесную.

Процессы окисления, происходящие при контролируемой подаче кислорода в реакционную смесь, являются экзотермичными, что является преимуществом по сравнению с гомогенным методом безкислородного реформинга. С практической точки зрения представляют интерес температуры в интервале 1000-1200 К и общее давление, равное атмосферному. В этих условиях можно пренебречь потенциальным взаимодействием между компонентами газовой смеси и считать компоненты идеальными газами.

Нахождение равновесного состава системы, в которой могут протекать k химических реакций при постоянных температуре и давлении аналитическим способом, сводится к поиску минимума энергии Гиббса. В рассматриваемом случае системы, состоящей только из газообразных компонентов можно получить явное выражение для энергии Гиббса системы. В общем виде его можно представить следующим образом:

$$G = \sum_{i=1}^k n_i (\mu_i^0(T) + RT \ln p_i(P)) \quad (14)$$

где n_i – количество вещества выраженное в молях i -го компонента; $p_i = \frac{n_i}{n_{gas}} P$ – парциальное давление i -го компонента; n_{gas} – суммарное количество молей всех компонентов системы. Степень протекания реакций выразим с помощью

вектора $\xi = [\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_k]$ в базисе, построенном на единичных глубинах протекания реакций. Каждая компонента этого вектора есть глубина протекания соответствующей реакции. Таким же образом определим вектор количеств веществ n . Количества веществ компонентов линейно связаны между собой, поэтому для поиска равновесия в базисе n необходимо найти условный минимум функции энергии Гиббса. Количества веществ и координаты химических реакций связаны между собой как $n = n_0 + M\xi$. Поскольку набор реакций всегда можно выбрать таким, что их координаты будут взаимно независимы, то равновесию в координатах глубин реакций соответствует безусловный минимум, и в данном случае задачу удобнее решать именно в этом базисе. Для моделирования процесса парциального окисления метана можно выбрать следующие четыре взаимно независимые реакции:



Химические реакции могут быть описаны с помощью матрицы, в которой каждая строка содержит коэффициенты реакции, а столбцы матрицы соответствуют компоненту:

$$\begin{array}{cccccc}
 C_s & H_2 & O_2 & CH_4 & CO & CO_2 & H_2O \\
 \left[\begin{array}{cccccc}
 0 & 3 & 0 & -1 & 1 & 0 & -1 \\
 0 & 1 & 0 & 0 & -1 & 1 & -1 \\
 0 & -1 & -\frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 1 \\
 -1 & -2 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0
 \end{array} \right] & \begin{array}{l} \text{реакция (15)} \\ \text{реакция (16)} \\ \text{реакция (17)} \\ \text{реакция (18)} \end{array}
 \end{array} \quad (19)$$

Тогда, умножением вектора-строки ξ на эту матрицу и сложением с вектором начальных количеств веществ $n_0 = [0 \ 0 \ 2 \ 1 \ 0 \ 0 \ 1]$, получим искомое выражение связи n и ξ :

$$\mathbf{n} = \begin{bmatrix} -\xi_4 \\ 3\xi_1 + \xi_2 - \xi_3 - 2\xi_4 \\ -\frac{1}{2}\xi_3 + 2 \\ -\xi_1 + \xi_4 + 1 \\ \xi_1 - \xi_2 \\ \xi_2 \\ -\xi_1 - \xi_2 + \xi_3 + 1 \end{bmatrix} \quad (20)$$

Подставив найденные $n_i(\xi)$ в уравнение (6), получим явное выражение для энергии Гиббса как функции координат реакций:

$$G(\xi) = \sum_{i=1}^k n_i(\xi) \left(\mu_i^0(T) + RT \ln \left(\frac{n_i(\xi)}{n_{gas}(\xi)} P \right) \right) \quad (21)$$

Стандартный химический потенциал компонентов как функция температуры $\mu_i^0(T)$ может быть вычислен очевидным способом при известных термодинамических свойствах $C_p(T)$, ΔH_f^0 , S^0 компонентов.

Минимум функции (21) при заданных параметрах P, T и начальном составе соответствует равновесным значениям координат реакций при этих параметрах, а поскольку известна связь \mathbf{n} и ξ , то можно определить равновесный состав. Минимизацией функции Гиббса при различных значениях параметров (парциальное давление кислорода p_{O_2} , T) получается численная зависимость равновесного состава от этих параметров. Если в моделируемой системе присутствуют конденсированные соединения или соединения, активность которых задаётся постоянной (в данном случае кислорода), то в выражение (21) вместо $\frac{n_i(\xi)}{n_{gas}(\xi)} P$ подставляются соответствующие значения давлений. Такой подход даёт возможность исследовать равновесие в гетерогенной системе. В качестве параметра в модели присутствует также состав исходной смеси, поэтому можно найти зависимость равновесных составов от начальных количеств веществ \mathbf{n}_0 .

Математическая часть задачи заключается в её формализации, которая позволяет составлять выражение для энергии Гиббса (21) в общем виде, исходя из значений термодинамических характеристик веществ, условий и набора

химических реакций, и последующей минимизации полученной функции. Оба этапа: формализация и минимизация функции при различных параметрах проведены в математической среде Maple 9.

Минимум энергии Гиббса может быть найден несколькими способами. Наиболее очевидный способ состоит в поиске таких значений координат реакций, при которых выполняется необходимое условие существования минимума, то есть – решении системы k уравнений:

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_1} \right)_{T,P} = 0 \\ \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_2} \right)_{T,P} = 0 \\ \dots \\ \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_k} \right)_{T,P} = 0 \end{cases} \quad \text{или кратко } \nabla G_{T,P} = 0 \quad (22)$$

Каждая из частных производных имеет следующий

$$\text{вид: } \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_j} \right)_{T,P} = \sum_{i=1}^k (A_{ij} \ln(R_i(\xi)P) + B_{ij} R_i(\xi)) + C_{ij}, \quad (23)$$

где A_{ij}, B_{ij}, C_{ij} - некоторые константы, $R_i(\xi)$ - рациональные дроби.

Решением системы уравнений (22) равновесный состав может быть найден лишь для простых систем, например, для системы реакций (15) и (16), для которой приведен трехмерный график $G(\xi_1, \xi_2)$ (рисунок 24).

В случае более сложных систем, состоящих из трех и более реакций, искать минимум решением системы (22) не рационально. В этом случае более результативно искать минимум одним из известных численных методов минимизации, например, градиентным, сопряженных градиентов и т.д. В зависимости от решаемой задачи наиболее оптимальный метод расчета, как правило, различен. Если химические реакции системы не сильно различаются энергетически, минимум находится быстро при выборе одного из градиентных способов. В случае сильно энергетически различных реакций применение градиентных способов ведет к сильному уменьшению шага и, соответственно, к увеличению времени расчета. Для таких систем наиболее эффективным

способом из набора простых является покоординатный спуск. Для нахождения градиента могут быть использованы явные выражения (22).

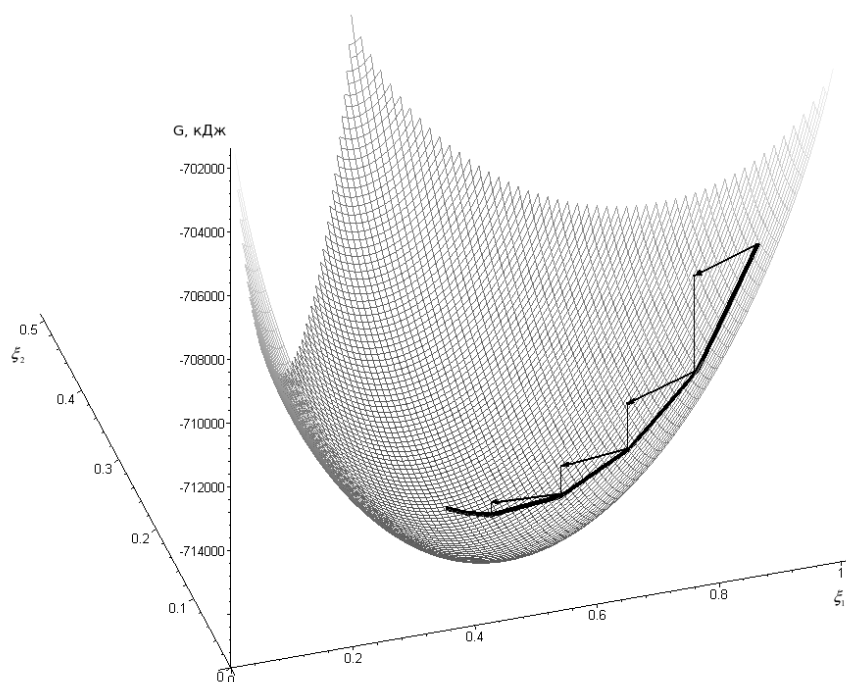


Рисунок 24 – Поверхность энергии Гиббса $G(\xi_1, \xi_2)$, полученная методом минимизации наискорейшего спуска для системы двух реакций (15) и (16).

Стрелки представляют собой изменения координат в ходе итераций.

Метод, использованный в настоящей работе, как и другие численные методы поиска минимума, дает координаты одного из локальных минимумов. Можно показать, что в рассматриваемой модели системы реакций (15-18) с принятыми приближениями существует только один минимум энергии Гиббса, поэтому применение любого из методов минимизации в случае удовлетворительного времени вычисления достаточно для решения задачи.

Количество шагов необходимое для нахождения минимума также зависит от выбранной исходной точки и набора исследуемых реакций. Набор реакций для увеличения скорости расчёта целесообразно задать таким, чтобы энергии отдельных реакций были как можно меньше по абсолютной величине. В расчёте зависимостей равновесного состава от параметра (p_{O_2} , T) в качестве

начальной точки при поиске минимума при каждом последующем значении параметра использовалось решение при предыдущем значении параметра.

Задача о поиске минимума энергии Гиббса для систем с указанными выше приближениями в данной работе решена в общем виде, способ решения может быть применен для расчета равновесий других подобных систем.

На рисунках 25–27 представлены рассчитанные графики зависимостей состава продуктов дозированного окисления метана от парциального давления кислорода на мембране для температур: 1000 К, 1100 К, 1200 К, соответственно, для состава исходной смеси метана и воды в соотношении 1:1 и для температуры 1100 К – для состава 3:1 (Рисунок 28).

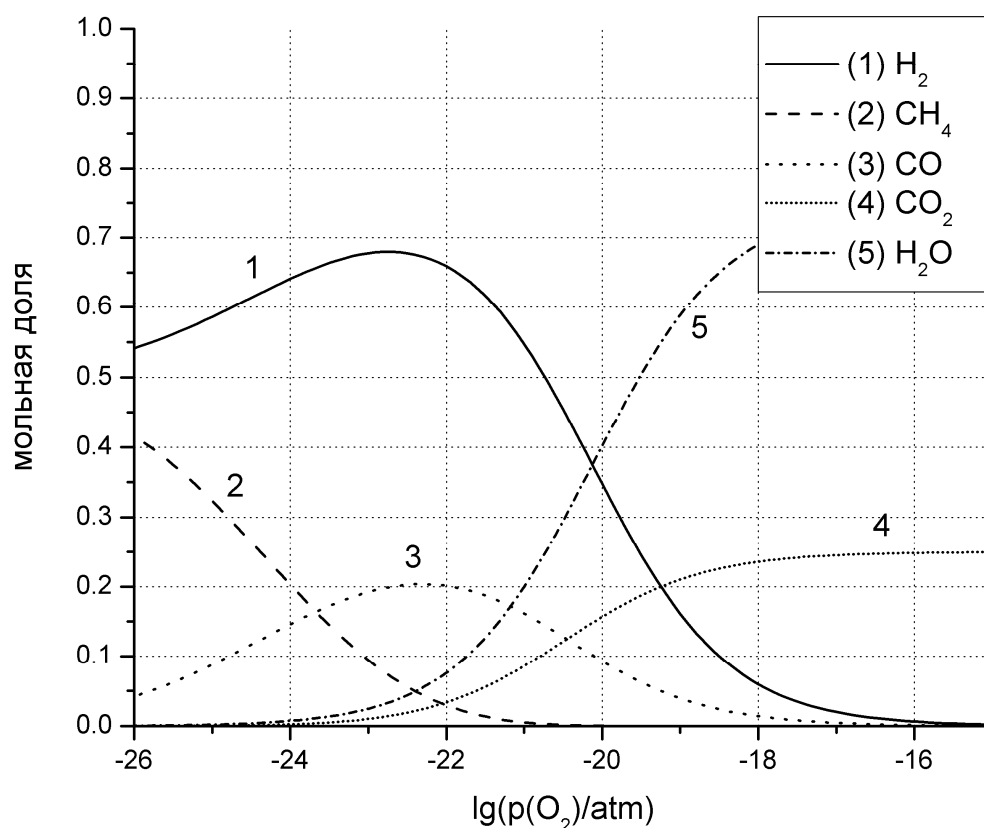


Рисунок 25 – Зависимость равновесного состава от активности кислорода при мольном отношении $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O}$ равном 1:1 и температуре 1000 К.

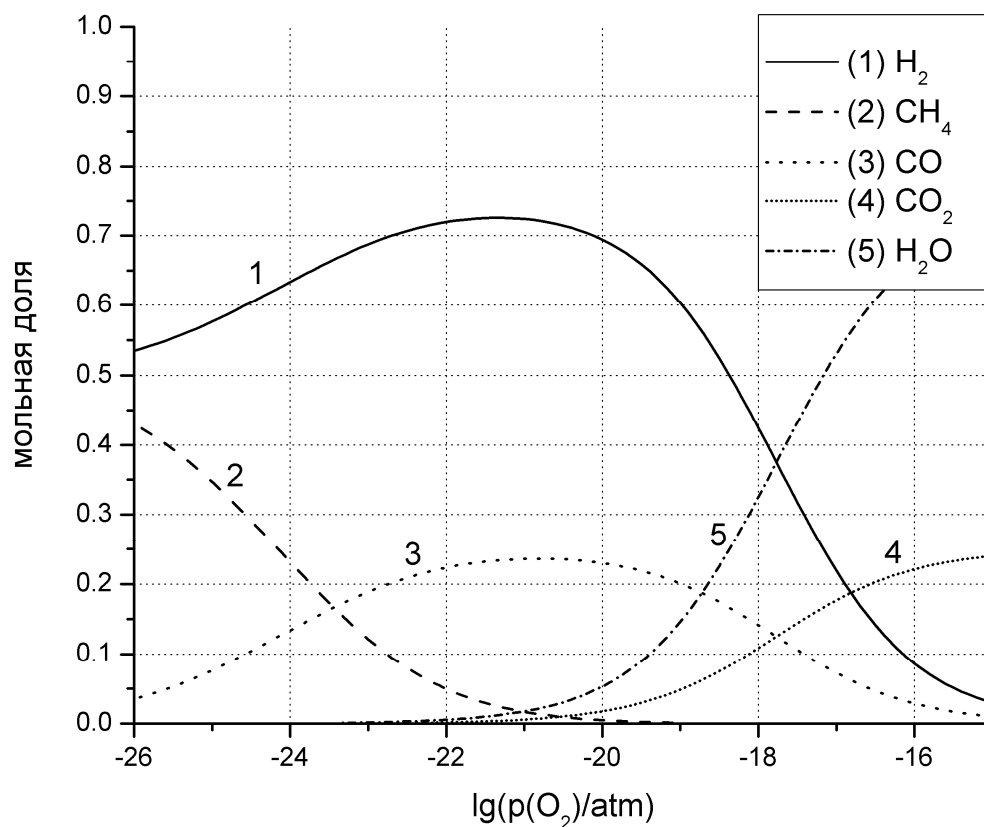


Рисунок 26 – Зависимость равновесного состава от активности кислорода при мольном отношении $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O}$ равном 1:1 и температуре 1100 К.

Исходные термодинамические данные для расчёта взяты из [7]. Из графиков видно, что зависимость содержания компонента, который имеет наибольшее практическое значение – водорода, имеет максимум. При более высоких температурах этот максимум смещается в область меньшего парциального давления кислорода и одновременно с этим становится шире.

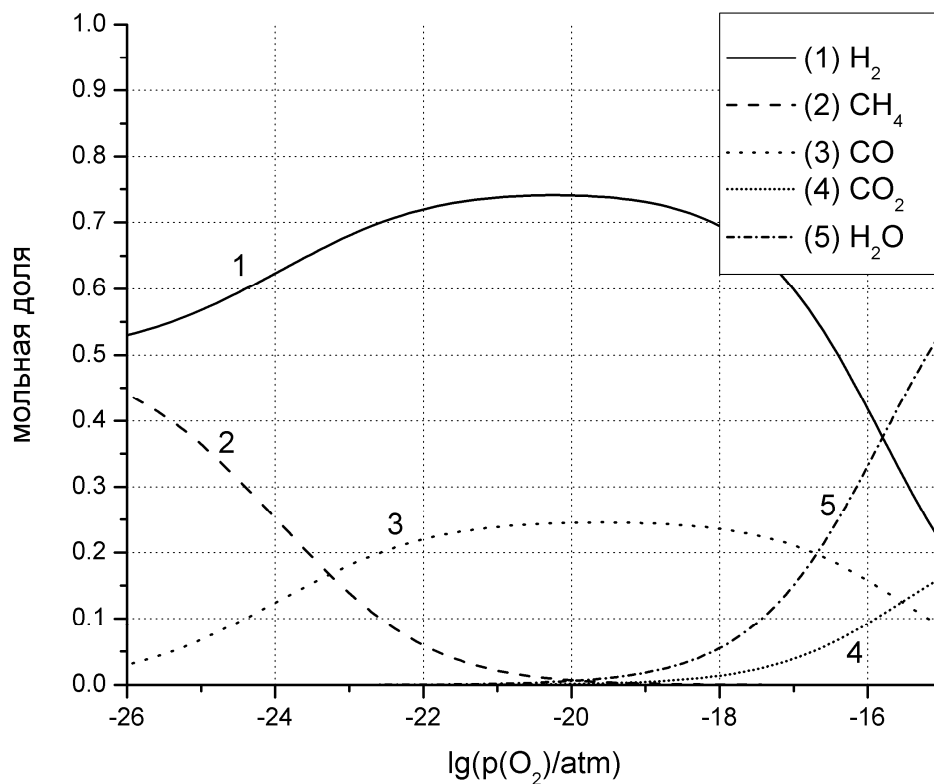


Рисунок 27 – Зависимость равновесного состава от активности кислорода при мольном отношении $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O}$ равном 1:1 и температуре 1200 К.

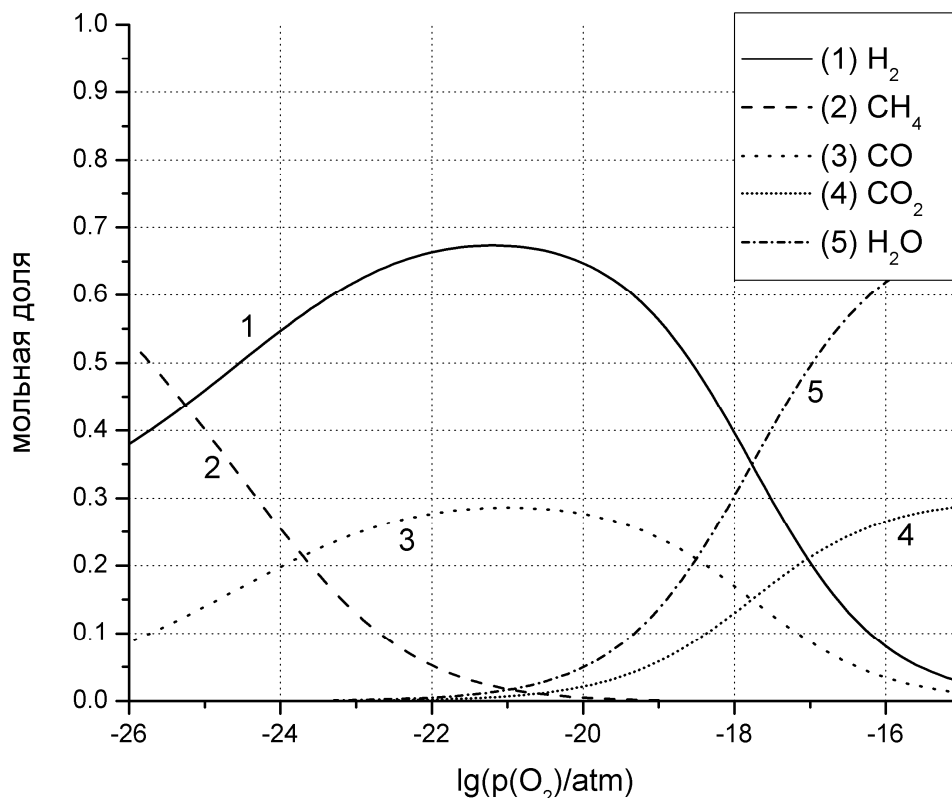


Рисунок 28 – Зависимость равновесного состава от активности кислорода при мольном отношении $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O}$ равном 3:1 и температуре 1100 К.

3.4 Электропроводность $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_x\text{Nb}_y\text{O}_{11-x-y}$ и каталитические свойства BIMEVOX

Как было показано при изучении системы BIFENBVOX с одинаковыми концентрациями допантов, граница области гомогенности твердых растворов $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{11-x/2}$ находится при $x \leq 0.575$, а при больших концентрациях допанта в образцах наблюдается присутствие примеси ванадата висмута BiVO_4 , характерной и для других серий семейства BIMEVOX. Это несколько меньше, чем для твердых растворов с одним допантом - BIFEVOX ($x \leq 0.7$) и BINBVOX ($x \leq 0.9$). Образцы $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{11-x/2}$ с $x=0.1-0.15$ обладают структурой, подобной α -модификации $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (Пр.гр. $C2/m$). Образцы при $x=0.2-0.575$ отвечают γ -модификации $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ (Пр.гр. $I4/mmm$). Так как с точки зрения проводящих характеристик наибольший интерес представляет область твердых

растворов в γ – модификации, для продолжения исследования был выбран интервал концентраций по каждому из допантов со значениями 0.2-0.5 и суммарной концентрацией, не превышающей 0.7.

По стандартной керамической технологии были синтезированы две серии твердых растворов состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x-y}\text{Fe}_x\text{Nb}_y\text{O}_{11-x-y}$: при фиксированном значении x или $y=0.2$ и варьируемом втором параметре $x, y=0.2-0.5$ с шагом 0.1.

Аттестацию порошкообразных образцов проводили с помощью РФА. Обнаружено, что все образцы кристаллизуются в тетрагональной сингонии и могут быть отнесены к γ - модификации (Пр.гр. $I4/mmm$). Однако в образце состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x-y}\text{Fe}_x\text{Nb}_y\text{O}_{11-x-y}$ ($x=0.2, y=0.5$) присутствует примесь ванадата висмута BiVO_4 . Таким образом, составы с фиксированным содержанием ниобия $y=0.2$ и переменном значении содержания железа до $x=0.5$ входят в область гомогенности твердых растворов, а ее граница в данном случае, будет находиться при $x>0.5$. А вот твердые растворы серии, где $x=0.2$ (содержание железа фиксировано), имеют границу области гомогенности, ограниченную значением $y<0.5$.

В соответствии с результатами РФА расчет параметров элементарной ячейки проводили для $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x-y}\text{Fe}_x\text{Nb}_y\text{O}_{11-x-y}$ (при $x, y=0.2-0.5$) в тетрагональной установке (Пр.гр. $I4/mmm$). Параметры элементарных ячеек рассчитывались с помощью программы «Celref». Параметры элементарных ячеек и их зависимости от состава приведены в табл. 1.

Общая электропроводность $\text{Bi}(\text{Fe}, \text{Nb})\text{VOX}$ исследована методом импедансной спектроскопии в интервале температур 800-250°C в режиме охлаждения. Для каждого состава измерения проводились на спеченных в форме таблетки образца.

Типичные годографы импеданса на примере состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_{10.5}$ при различных температурах приведены на рисунках 24 - 27. Как видно, форма зависимости меняется при изменении температуры.

При низких температурах на высоких частотах отчетливо виден полукруг, который исчезает при повышении температуры. Эквивалентную

схему ячейки, соответствующей протеканию процессов в определенном температурном интервале, подбирали с использованием программы Zview software (Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.).

Таблица 1. Рентгенографические характеристики твердых растворов

$x(\text{Fe})$	$y(\text{Nb})$	$a \pm 0.002 \text{ \AA}$	$b \pm 0.002 \text{ \AA}$	$c \pm 0.0004 \text{ \AA}$	$V \pm 0.1 \text{ \AA}^3$
0.2	0.2	3.9153	3.9153	15.5827	238.88
	0.3	3.9130	3.9130	15.6347	239.39
	0.4	3.9076	3.9076	15.6199	238.51
	0.5	3.9074	3.9074	15.62	238.49

$y(\text{Nb})$	$x(\text{Fe})$	$a \pm 0.002 \text{ \AA}$	$b \pm 0.002 \text{ \AA}$	$c \pm 0.0003 \text{ \AA}$	$V \pm 0.1 \text{ \AA}^3$
0.2	0.2	3.9146	3.9146	15.5797	238.74
	0.3	3.9105	3.9105	15.6141	238.77
	0.4	3.9140	3.9140	15.6432	239.64
	0.5	3.9135	3.9135	15.6793	240.14

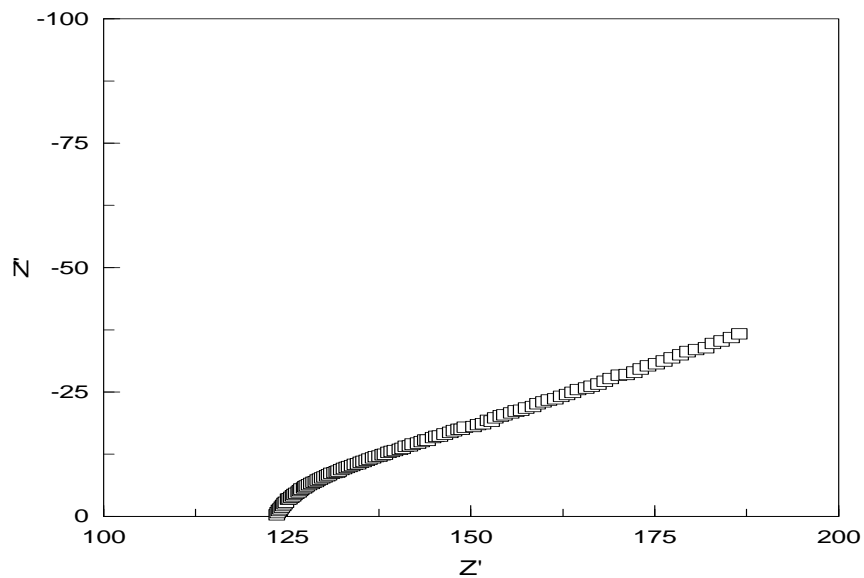


Рисунок 24 – Годографы импеданса для состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_{10.5}$ при 775°C .

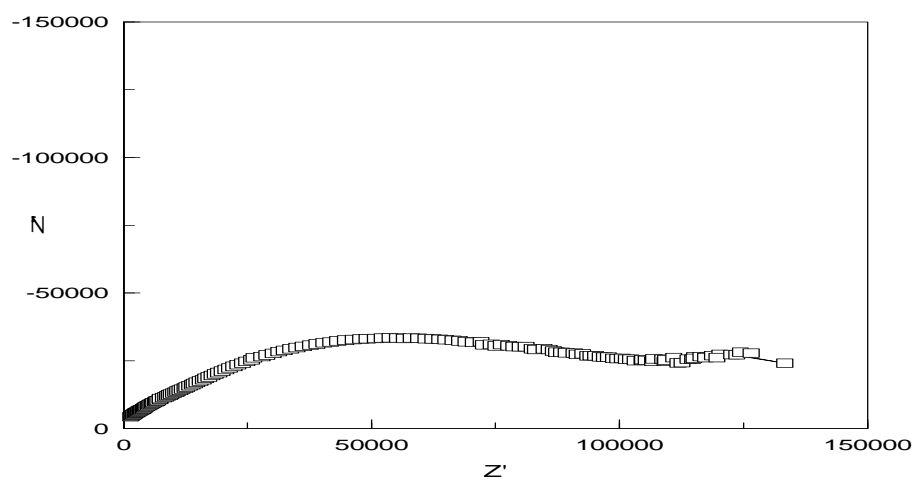


Рисунок 25 – Годографы импеданса для состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.5}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.3}\text{O}_{10.5}$ при 350°C .

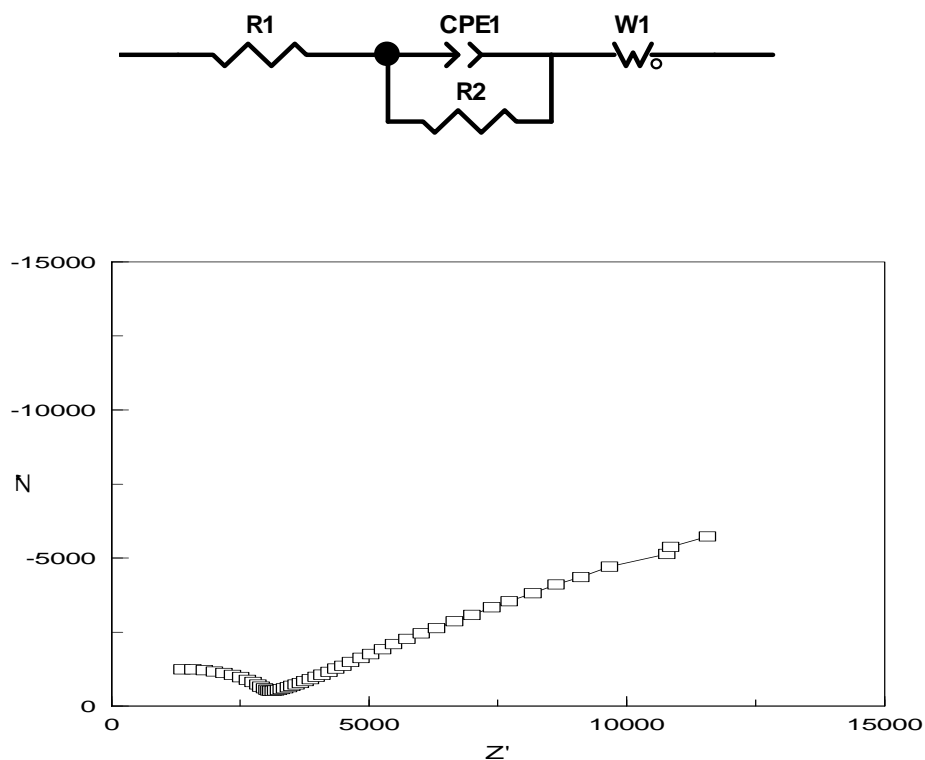


Рисунок 26 – Эквивалентная схема и результаты модельного анализа импеданса для образца состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{10.6}$, 375°C.

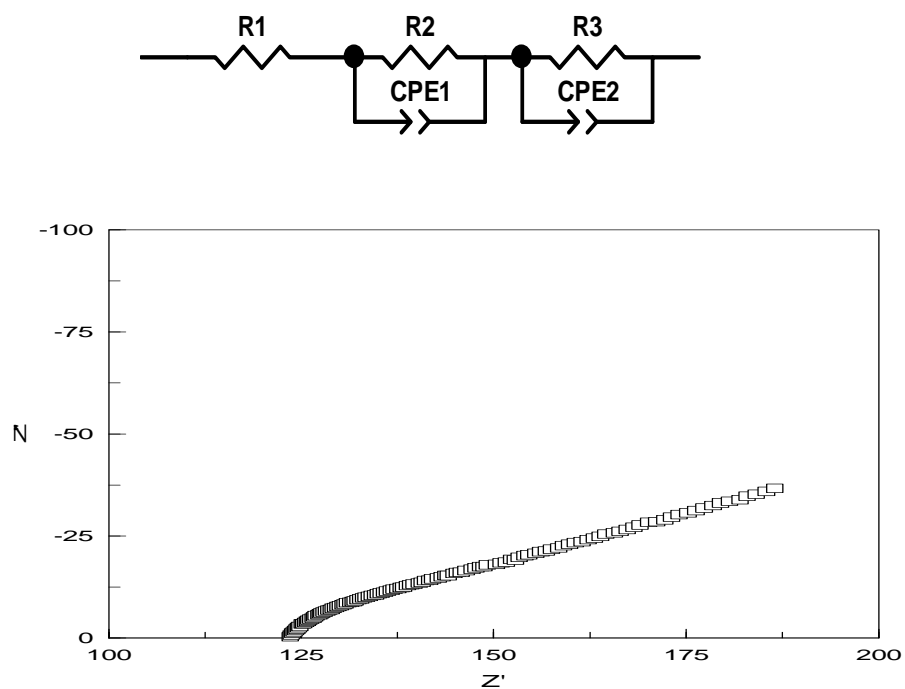


Рисунок 27 – Эквивалентная схема и результаты модельного анализа импеданса для образца состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{10.6}$, 775°C.

Для низкотемпературной области схема представляет последовательное соединение сопротивления R_1 , элемента CPE1 и диффузионного элемента Варбурга W_s1 , с последовательным присоединенным сопротивлением R_2 (рисунок 26). Элементы типа CPE называются элементами постоянной фазы и широко используются для моделирования импеданса. Выражение для адмиттанса постоянного фазового элемента $Y(\omega) = B \cdot (j \cdot \omega)^n$ содержит два параметра, являющихся характерными для CPE. Это величина коэффициента B и величина экспоненциального параметра n . В зависимости от величины n CPE может представлять собой различные электрические элементы. На рисунке 26 приведены результаты моделирования эквивалентной схемы для импедансной диаграммы образца $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{10.6}$, снятой при 375°C . Элементы эквивалентной схемы интерпретированы нами следующим образом. Объемной проводимости образца отвечает R_1 , переносу по границам зерен – параллельное соединение CPE1 и R_2 , а W_s1 - протеканию электродных процессов. Таким образом, сопротивлению образца без учета протекания электродных процессов отвечает сумма $R = R_1 + R_{г.з.}$.

При повышении температуры левые полуокружности вырождаются, зато прорисовывается деформированный полукруг, по-видимому, отвечающий электродным процессам. На рисунке 27 приведены результаты моделирования и эквивалентная схема, отвечающая данному виду годографа для образца состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_{10.6}$. Деформированный полукруг, скорее всего, является сочетанием как минимум двух полуокружностей, отвечающих в эквивалентной схеме сочетанию сопротивлений R_2 и R_3 с постоянными фазовыми элементами CPE1 и CPE2. Сопротивление R_1 в этом случае отвечает сумме объемного и межзеренного сопротивлений.

По результатам импедансных измерений построены температурные зависимости общей электропроводности. Полученные данные представлены в виде графиков температурной зависимости электропроводности в аррениусовских координатах и таблиц с электрофизическими характеристиками (рисунки 28-30 и таблицы 2 и 3).

Общий вид температурных зависимостей электропроводности для изучаемых твердых растворов является типичным для соединений из области γ -модификации семейства BIMEVOX. На зависимости $\lg\sigma-10^3/T$ наблюдаются незначительные перегибы от прямолинейных высокотемпературных к прямолинейным низкотемпературным участкам, которые сопровождаются небольшим изменением энергии активации (таблицы 2, 3) и соответствуют так называемому переходу типа порядок-беспорядок $\gamma \rightarrow \gamma'$. По величине проводимости изученные составы находятся на том же уровне, что и представители семейства BIFENBVOX с равным количеством каждого допанта. Сравнение можно увидеть на рисунке 30, и можно заметить, что состав с равной концентрацией железа и ниобия (суммарная величина $x=0.25$), измеренный ранее, проявляет наивысшую проводимость. Таким образом, составы с суммарной концентрацией допанта в пределах $x=0.2-0.7$ кристаллизуются в γ -модификации, имеют прямолинейные зависимости проводимости от температуры и значения проводимости внутри области гомогенности, вполне сопоставимые друг с другом.

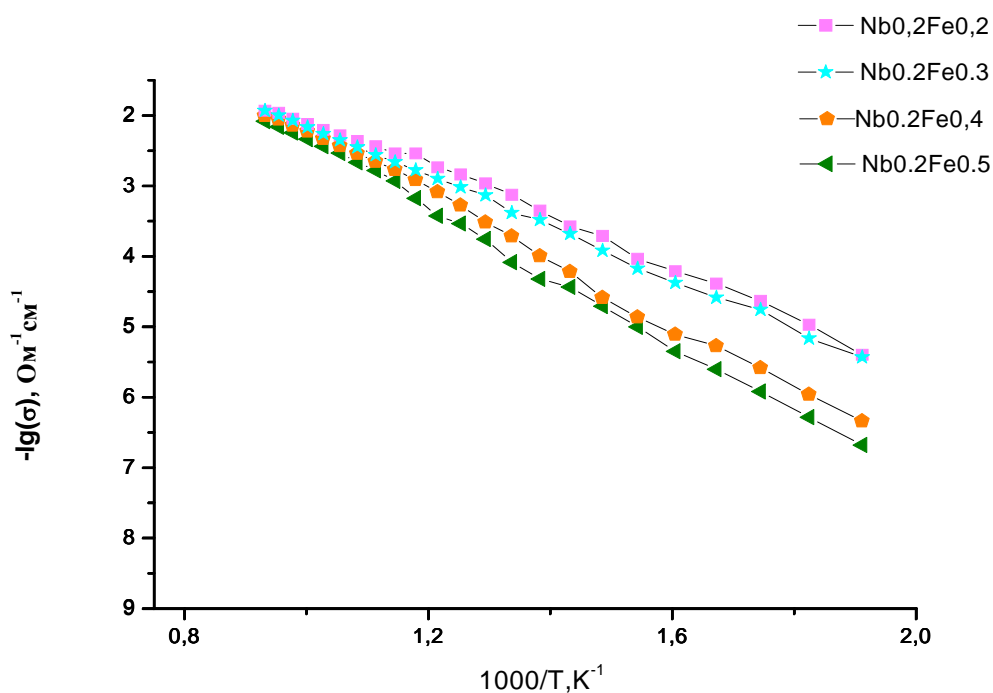


Рисунок 28 – Температурные зависимости проводимости $Bi_4V_{2-x-y}Fe_xNb_yO_{11-x-y}$

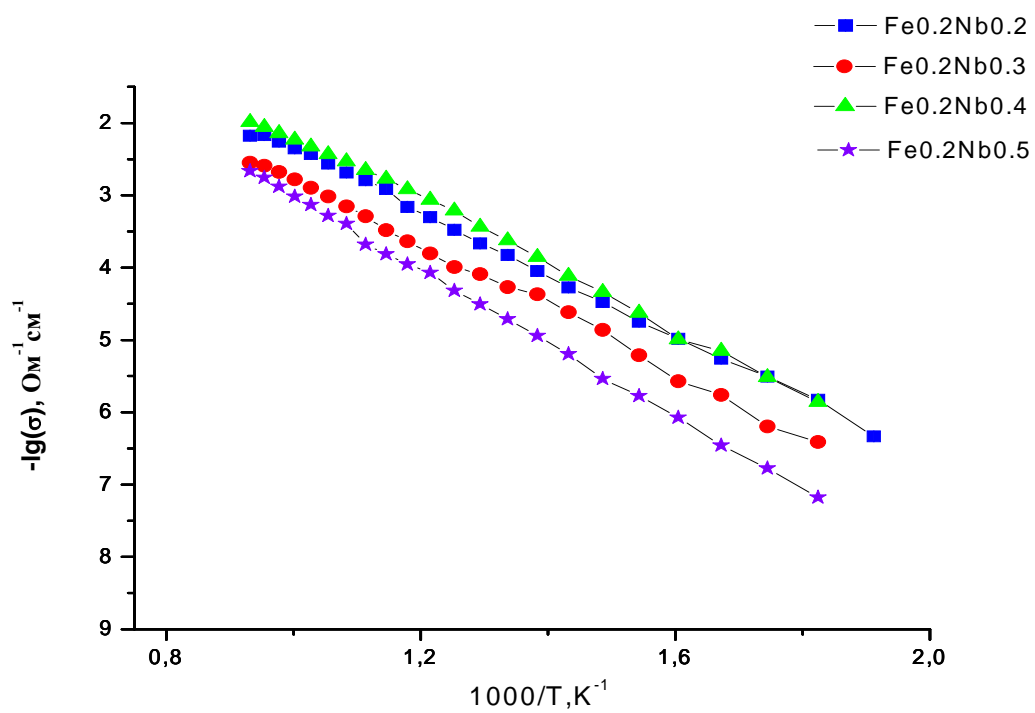


Рисунок 29 – Температурные зависимости проводимости $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x-y}\text{Fe}_x\text{Nb}_y\text{O}_{11-x-y}$

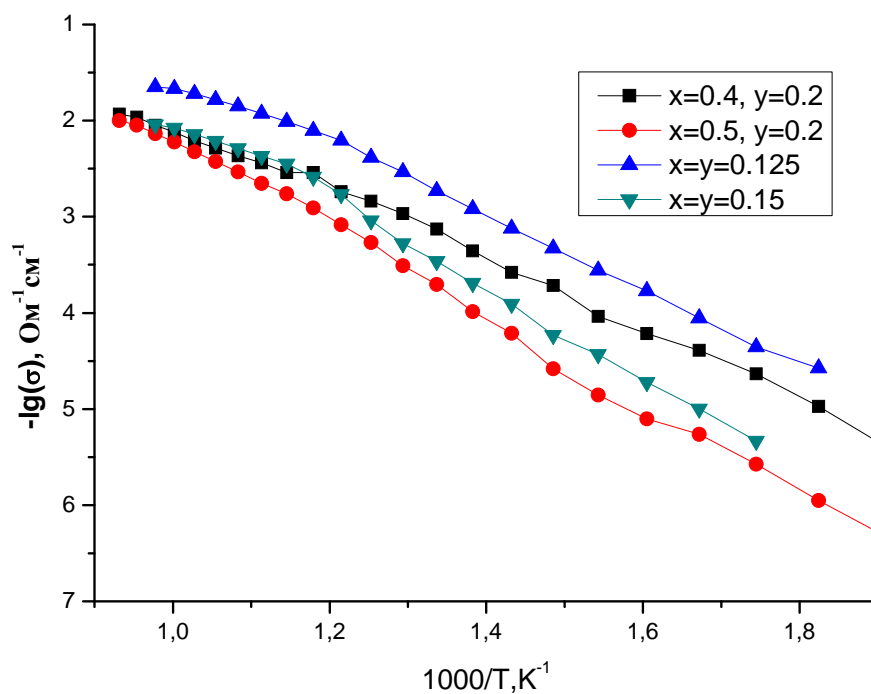
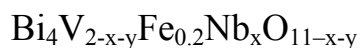


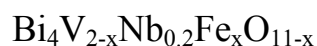
Рисунок 30 – Температурные зависимости проводимости $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x-y}\text{Fe}_x\text{Nb}_y\text{O}_{11-x-y}$

Таблица 2. Электрофизические характеристики твердых растворов



x	Интервал T , °C	$-\lg \sigma$, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$		Энергия активации, эВ
		$T=350^\circ\text{C}$	$T=750^\circ\text{C}$	
0.2	800-575	4.98	2.26	0.79
	550-350			0.87
0.3	800-575	5.57	2.68	0.81
	350-275			0.90
0.4	800-600	4.99	2.14	0.74
	600-350			0.96
0.5	450-275	6.07	2.88	1.01

Таблица 3. Электрофизические характеристики твердых растворов



x	Интервал T , °C	$-\lg \sigma$, $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$		Энергия активации, эВ
		$T=350^\circ\text{C}$	$T=750^\circ\text{C}$	
0.2	800-400	4.21	2.05	0.64
	400-250			0.75
0.3	800-550	4.37	2.07	0.69
	400-250			0.70
0.4	800-575	5.10	2.13	0.75
	350-250			0.83
0.5	800-500	5.35	2.25	0.94
	375-250			0.90

Проводимость некоторых составов семейства $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Fe}_{x/2}\text{Nb}_{x/2}\text{O}_{11-x/2}$ находится на уровне лучших представителей семейств BIFEVOX и BINBVOX, что вместе с широкой областью их структурной устойчивости позволяет говорить о перспективности данных составов для дальнейшего исследования и апробации в электрохимических устройствах

Из соединений семейства BIMEVOX для исследования каталитической активности в реакции окисления метана выбраны составы BIFEVOX, BINBVOX и BIFENBVOX.

Измерения проводили в следующих условиях: состав смеси 0.9% CH₄, 9% O₂, 90.1% N₂, скорость подачи смеси 2.4 л/час, время контакта ~0.5 с.

Кривые зависимости степени превращения метана от температуры для этих составов приведены на рисунке 31.

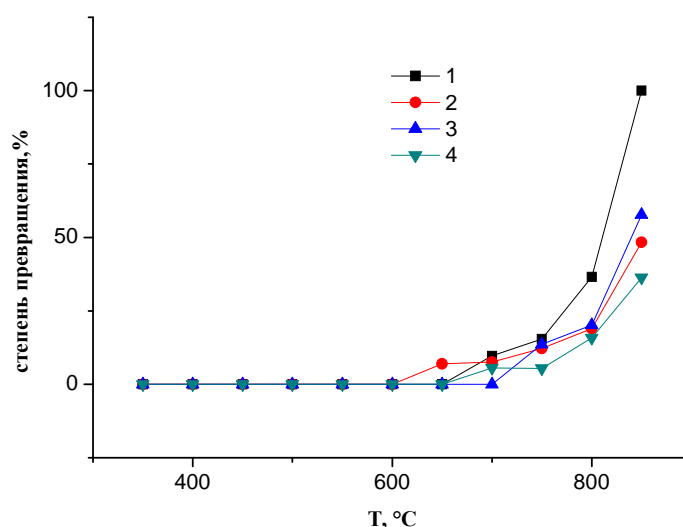


Рисунок 31 – Зависимость степени превращения метана от температуры для некоторых BIMEVOX. 1 – BINBVOX при скорости подачи смеси 1.2 л/час, 2 – BIFEVOX, 3 – BINBVOX, 4 – BIFENBVOX. В случае 2,3,4 – скорость подачи газовой смеси 2.4 л/час.

Как видно из рисунка 31, конверсия в исследуемых условиях начинается при температуре выше 920 К. Степень превращения при скорости подачи газа 2.4 л/час, в среднем, не превышает 50%, т.е. достаточно мала. Полной конверсии удалось достичь для состава BINBVOX при уменьшении скорости подачи газа вдвое и повышении температуры до 1120 К. Данная температура всего на 50-70 К ниже температуры плавления материала. Кроме того, по данным анализа продуктов реакции, окисление метана происходит, в основном, до углекислого газа (~90%), а не монооксида углерода (~10%), что, скорее всего, не позволит использовать подобные составы для получения синтез-газа.

3.5 Список использованной литературы

1. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела: В 2т. Т. I. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2000. 616 с.
2. Li N., Lü Z., Wei B., Huang X., Chen K., Zhang Y., Su W. Characterization of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ cathode for IT-SOFCs. // Journal of Alloys and Compounds. 2008. V. 454. P. 274-279.
3. Tarancón A., Peña-Martínez J., Marrero-López D., Morata A., Ruiz-Morales J.C., Núñez P. Stability, chemical compatibility and electrochemical performance of $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+x}$ layered perovskite as a cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 2372-2378.
4. Aguadero A., Perez-Coll D., de la Calle C., Alonso J.A., Escudero M.J., Daza L. $\text{SrCo}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxides as cathode materials in solid oxide fuel cells. // Journal of Power Sources. – 2009. V. 192. P. 132-137.
5. Escudero M.J., Aguadero A., Alonso J.A., Daza L. A kinetic study of oxygen reduction reaction on La_2NiO_4 cathodes by means of impedance spectroscopy. // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2007. V. 611. P. 107-116.
6. Brandon N.P., Skinner S., Steele B.C.H. // Ann. Rev. Mat. Res. 2003. V. 33. P. 183.
7. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. К.П. Мищенко и А.А. Равделя. Изд четвертое переработанное и дополненное. М.: Химия. 1965. 160 с

4 Оценка полноты решения задач и достижения поставленных целей, сопоставление и обобщение результатов анализа научно-информационных источников и экспериментальных исследований.

Целями проекта являлось: выявление перспективных составов оксидных материалов для использования в качестве электродов и электролитов топливных элементов, мембран и катализаторов для парциальной конверсии метана; подготовка установок и оборудования для проведения твердофазных и растворных методов синтеза; получение сложнооксидных фаз семейств перовскита, криолита (эльпасолита), браунмиллерита, BIMEVOX типа ABO_3 , $A_{1-x}B_{1+x}O_3$, $A_2B_2O_5$, $A^{+2}_3(B^{+3}B')_2O_8$, $A_2BB'O_5$, $A_4B_4O_{11}$, $A_4B_2O_{11}$, где А-щелочноземельные и (или) редкоземельные металлы, В, В' – 3d-элементы, R^{+3} , V, Nb, Ta; определение кристаллической структуры полученных фаз, расчет кристаллохимических параметров; получение функциональных зависимостей кислородной нестехиометрии, как функции температуры и давления кислорода; построение теоретических моделей дефектной структуры, проведение корреляционного анализа модельных и экспериментальных результатов; определение гранулометрического состава, коэффициентов термического и химического расширения; определение транспортных свойств различных оксидов (проводимость, числа переноса, термо-ЭДС); определение термохимических и каталитических свойств материалов.

В ходе проведенных исследований был получен комплекс сведений, касающихся общих характеристик и перспективных составов разнообразных оксидных материалов с перовскитоподобной структурой (частично замещенные манганиты и ферриты лантана и стронция) и родственные им (со структурой двойного перовскита – на основе кобальтита гадолиния и бария, и типа Рудлсденна-Поппера), семейства BIMEVOX, ниобаты и вольфраматы РЗЭ и щелочноземельных металлов. Разработаны методы получения оксидных материалов перспективных для использования в качестве материалов для топливных элементов: электролитов, электродов, интерконнекторов. Были использованы методы твердофазного синтеза, группа растворных методов:

цитрат-нитратный, глицин-нитратный и глицерин-нитратный; метод пиролиза полимерно-солевых композиций.

Для установления возможности образования твёрдых растворов были изучены фазовые равновесия ряда систем. Получен комплекс сведений касающихся кристаллической структуры, гранулометрического состава, площади поверхности в зависимости от способа приготовления. Отработаны методы получения плотной керамики. Проведена оценка плотности полученной керамики. Для ряда экспериментов (исследования чисел переноса методом ЭДС, исследований кислородопроницаемости) добивались получения керамики плотностью до 95 %. Получены функциональные зависимости кислородной нестехиометрии от температуры и парциального давления кислорода. В рамках модельных представлений описана дефектная структура сложных оксидов. Измерены электрические свойства (общая электропроводность, ионная и электронная составляющие, коэффициенты тармо-ЭДС, числа переноса). Рассчитаны концентрации носителей. Проведены исследования электрохимической активности материалов в условиях работы модельных ячеек топливных элементов, проведена оценка электротранспортных характеристик и эффективности работы. Проведена оценка каталитической активности. Измерено поляризационное сопротивление системы электрод-электролит.

Таким образом, задачи, поставленные перед настоящей работой, выполнены полностью. Полученные результаты являются новыми и не уступают мировому уровню. Подтверждением тому являются публикации в ведущих Российских и международных журналах.

5 Публикации по результатам НИР

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
ГОУ ВПО «УрГУ»

_____ А.О. Иванов
(подпись)

«_____» _____ 2011 г.

Экспертное заключение о возможности опубликования

Я, председатель экспертной комиссии (или руководитель-эксперт) зав. кафедрой
аналитической химии Неудачина Людмила Константиновна
(наименование подразделения)

Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования
«Уральский государственный университет им. А.М.Горького»,
рассмотрев статью E.A. Kiselev, V.A. Cherepanov Oxygen nonstoichiometry, defect structure and
electrical properties of $LaFe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$ (12 листов)
(Ф.И.О. автора, вид, название материала, количество листов)

подтверждаю, что в материале не содержатся сведения, относящиеся к государственной тайне. Материал не патентоспособен и не содержит сведений конфиденциального характера и «ноу-хау».

На публикацию материалов _____ не следует _____
(следует ли)

получить разрешение _____ Министерства образования и науки РФ _____
(организации, данный пункт вводится при необходимости)

Закключение: это позволяет мне сделать заключение, что рассмотренный материал
может быть опубликован в открытой печати
(может быть опубликован в открытой печати или вывезен за границу для опубликования или проведения
совместной работы в рамках двустороннего соглашения)

Председатель комиссии (руководитель-эксперт)

Зав. кафедрой аналитической химии _____ Л.К. Неудачина
(должность, подпись, инициалы и фамилия)

Главный специалист ОНТИ УНИ _____ Н.П. Невраева
(подпись)

Начальник Первого отдела _____ А.Г. Гришин

Oxygen nonstoichiometry, defect structure and electrical properties of



E.A. Kiselev, V.A. Cherepanov

Department of Chemistry, Ural State University, Lenin Av. 51, 620000 Ekaterinburg,
Russia

Corresponding author. Tel: +7-343-2517927; Fax: +7-343- 2617411; E-mail:

Eugene.Kiselyov@usu.ru

Abstract

Oxygen nonstoichiometry (δ), total conductivity (σ) and thermoelectric power (S) of the $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ sample have been studied as functions of temperature and oxygen partial pressure. Based on the results of the direct reduction of the sample in hydrogen flow at 1100°C the absolute oxygen content ($3-\delta$) has been found to vary from 2.999 to 2.974 in the range of 1273-1373 K and 10^{-3} -0.21 atm. The point defect equilibrium models have been proposed and fitted to the set of experimental data in the form of $\log p(\text{O}_2)=f(\delta)_T$ dependences. The values of standard thermodynamic quantities of defect formation reactions have been assessed. The joint analysis of oxygen nonstoichiometry, total conductivity and thermoelectric power has been performed using a small-polaron approach. The values of partial conductivity, partial thermopower and mobilities of electronic charge carriers have been calculated. The p -type semiconducting behavior of $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ has been explained by the higher mobility values of electron holes than those of electrons in the whole range of thermodynamic parameters studied.

Keywords: $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, oxygen nonstoichiometry, conductivity, thermoelectric power, electron mobility, hole mobility.

1. Introduction

Nonstoichiometric complex oxides of general formula $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ have been intensively studied over the last decade [1-18] as promising materials for SOFC's electrodes, catalysts suitable both for hydrogen/syn-gas production from biomass and combustion of some volatile organic compounds (VOCs). It is well known that defect structure of perovskite-type oxides defines transport and catalytic properties of these

materials. Despite that, the quantitative characteristics of the defect structure for the $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ series, such as oxygen nonstoichiometry (δ) and concentration of electronic defects as a function of thermodynamic parameters (T , P_{O_2}) have not been evaluated and discussed yet.

Lanthanum orthoferrite $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ has been characterized as stoichiometric at 1000°C and $p(\text{O}_2)=10^{-13.7}$ atm [19] or almost stoichiometric ($\delta\sim 10^{-4}$) in air up to 1200°C [20]. An increase in total conductivity of $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ with temperature indicates an activation type of charge transfer [21-23]. A positive sign of Seebeck coefficient ($\sim 200\text{-}400$ $\mu\text{V/K}$) at $1000\text{-}1400^\circ\text{C}$ [19] in air has changed to a negative sign at lower oxygen partial pressures [21]. Iwasaki et al. [22] has reported that the sign change occurs at about 400°C in air. Such behavior has been interpreted by Mizusaki et. al. [21] following the concepts of point defect thermodynamics. The major point defects taken into account were electrons (Fe_{Fe}') and holes (Fe_{Fe}^\bullet) localized on iron species Fe_{Fe}^\times , oxygen vacancies $V_O^{\bullet\bullet}$ and lanthanum vacancies V_{La}''' [21]. The latter species may appear as a result of La/Fe ratio disbalance introduced during the sample preparation. The charge transfer in $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ is governed by hopping of electrons between Fe_{Fe}^\times and Fe_{Fe}^\bullet for p -type conduction at relatively high $p(\text{O}_2)$, and between Fe_{Fe}^\times and Fe_{Fe}' for n -type conduction at lower $p(\text{O}_2)$. The calculated mobility values of electrons $\mu_e \approx 0.056 \text{ cm}^2 \times \text{V}^{-1} \times \text{s}^{-1}$ and electron holes $\mu_h \approx 0.107 \text{ cm}^2 \times \text{V}^{-1} \times \text{s}^{-1}$ have been found to be temperature independent [21].

On the other hand, lanthanum nickelate $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ is more nonstoichiometric phase [19, 24-26] than lanthanum orthoferrite under the same conditions. For instance, the composition $\text{LaNiO}_{2.99}$ was obtained at 1000°C in pure oxygen [19]. Stoichiometric LaNiO_3 behaves like a normal metal with a positive temperature coefficient of resistivity and a negative thermopower [27-29]. In spite of the facts mentioned above and high electron density (10^{22} cm^{-3}) [30, 31], the values of conductivity in LaNiO_3 are low enough ($\approx 10^3\text{-}10^4 \text{ S/cm}$) compared to ordinary metals due to a very small electron mobility and enhanced electron–electron interaction effects particularly when δ in $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ increases [27].

The nickel substitution for iron in the $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ solid solutions leads to increase of the total conductivity [1, 8, 16, 22, 28]. Semiconducting behavior of the temperature dependence of the total conductivity was observed up to the composition $x=0.5$ [8, 16]. Chiba et al. have reported a temperature-activated conductivity for the $\text{LaFe}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ oxide even upon 1000°C in air [1]. The same behavior has been shown by Iwasaki et. al. [22] up to 280°C . The values of activation energy for the $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ solid solutions ($x=0.1-0.5$) decrease with nickel substitution for iron and vary from 0.07 eV to 0.32 eV [16, 22].

There is a lot of data on electrical properties of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ versus temperature measured in air, however, none was found versus oxygen partial pressure. Oxygen nonstoichiometry values are still unknown for all series of $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ oxides except for the parent oxides. Thus, the purposes of this work are: (i) to measure the absolute values of oxygen nonstoichiometry, total conductivity and Seebeck coefficient as functions of temperature and oxygen partial pressure in $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$; (ii) to propose theoretical models of point defect equilibria; (iii) to calculate the standard thermodynamic quantities of defect formation and equilibrium concentrations of the point defects; (iv) to establish relations between defect structure and transport characteristics of predominant charge carriers in accordance with the suggested point defect models.

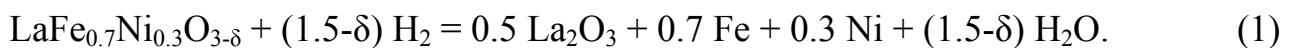
2. Experimental

The samples of $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ were synthesized via glycine nitrate procedure (GNP). Chemically pure grade lanthanum nitrate hexahydrate $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$, iron oxalate dihydrate $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4) \times 2\text{H}_2\text{O}$ and nickel acetate tetrahydrate $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ were used as starting materials. Stoichiometric amounts of the reagents were dissolved in the diluted nitric acid HNO_3 (1 vol. of 65%-acid to 3 vol. of distilled water) under heating on a hot plate in order to transform the corresponding oxalates and acetates into nitrates. After that, chemical pure grade glycine $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ was added and dissolved in the solution as a fuel agent. The amount of glycine was calculated assuming that all nitrate groups in solution have to be totally reduced to nitrogen N_2 and other products should be $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_3$ oxide,

carbon dioxide and water. The resulting glycine-nitrate solution was kept heating until self-ignition occurred.

After combustion, obtained black fine powder of $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ was pressed into rectangular bars at 15 MPa and then sintered in air at 1400°C during 24 h (heating/cooling rate was about 100°C/hr). Phase composition and crystal structure of sintered samples were examined by XRD analysis performed on DRON - 4 diffractometer (Cu-K α radiation, Ni-filter, $2\theta=20^\circ\text{-}70^\circ$, scan step=0.02°). The XRD data were analyzed by means of the Rietveld method using the FullProf program [32]. The refined XRD profile and unit cell parameters of the $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ samples are presented in Fig. 1.

Two sintered samples with the relative density of about 95% of the value determined from the unit cell parameters were prepared as mentioned above. The first one was used for the electrical properties measurements as a function of oxygen partial pressure $p(\text{O}_2)$ and temperature T . Another sample was grounded into a powder in an agate mortar and used for the thermogravimetric measurements in order to determine $p(\text{O}_2)$ - T -dependences of oxygen nonstoichiometry (δ) in $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$. The thermogravimetric analysis technique (TGA) can be found elsewhere [33]. The total conductivity and Seebeck coefficient measurements were carried out on the same sample using standard 4-probe dc technique. The required values of $p(\text{O}_2)$ were adjusted by an electrochemical oxygen pump and a sensor made of YSZ ceramics. The absolute values of oxygen nonstoichiometry δ were estimated from TGA results of the direct reduction of two sample probes in a hydrogen flow at 1100°C. The XRD analysis of the reduced samples confirmed the presence of La_2O_3 and Fe(Ni) phases only. The equation of the reduction process for the $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ oxide can be written as follows:



According to reaction Eq. (1) the absolute values of oxygen nonstoichiometry (δ_i) were calculated from the measured values of the sample mass (m_i) using the following formula:

$$\delta_i = 1.5 - \frac{m_i - g}{g} \cdot \frac{0.5M(\text{La}_2\text{O}_3) + 0.7M(\text{Fe}) + 0.3M(\text{Ni})}{M(\text{O})} \quad (2)$$

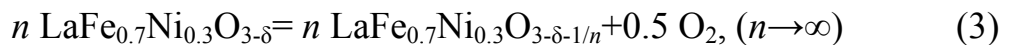
where g is the mass of the sample after reduction in hydrogen; $M(\text{La}_2\text{O}_3)$, $M(\text{Fe})$, $M(\text{Ni})$ and $M(\text{O})$ denote the molar masses of the lanthanum oxide, metal iron, metal nickel and oxygen atoms, respectively.

3. Results and discussion

3.1. Oxygen nonstoichiometry

Oxygen nonstoichiometry (δ) of the $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ sample was studied in the temperature range 1000 – 1100°C with 50 deg. step and $p(\text{O}_2) = 10^{-3} - 0.21$ atm. The time required to reach the equilibrium state varied approximately from 20 to 36 h depending on the values of external thermodynamic parameters studied. According to the results of two parallel reductions in the hydrogen flow the oxygen content was estimated to be equal to 2.999 ± 0.003 at 1000°C in air. The value of oxygen deficit (δ) in $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ does not exceed 0.025 at 1100°C and $\log p(\text{O}_2) = -3$, whereas in the case of undoped lanthanum ferrite $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ the value of oxygen nonstoichiometry at 1200°C and $\log p(\text{O}_2) = -10$ is as small as 0.015 [20]. Fig. 2 demonstrates the influence of Ni-doping on the oxygen deficit (δ) in the lanthanum orthoferrite compared to the lanthanum cobaltite with the same nickel content at 1100°C. As can be seen from Fig. 2 the values of oxygen nonstoichiometry for $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ are slightly smaller than those for $\text{LaCoO}_{3-\delta}$, but rather greater than those for virtually stoichiometric $\text{LaFeO}_{3-\delta}$. Indeed, the replacement of iron in $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ and cobalt in $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ by nickel, which acts as an acceptor impurity, is favorable to oxygen deficit formation as it has been observed.

In general, the equilibrium between the solid oxide $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ and gaseous phase can be formally described by the following reaction:



The change of standard Gibbs energy ΔG° for reaction Eq. (3) represents the partial molar Gibbs energy of oxygen atoms per 1 mole and can be expressed as follows:

$$\Delta G^\circ = -0.5 RT \ln p(\text{O}_2) \quad (4)$$

where $p(O_2)$ is the oxygen partial pressure in equilibrium with the oxide. Taking into account Gibbs-Helmholtz equation and Eq. (4), the changes of standard partial molar enthalpy ΔH° and entropy ΔS° of oxygen release process per one mole of oxygen atoms will be given by Eq. (5) and Eq. (6) respectively:

$$\Delta H^\circ = -\frac{R}{2} \left[\frac{\partial \ln p(O_2)}{\partial (1/T)} \right]_\delta \quad (5)$$

$$\Delta S^\circ = \frac{R}{2} \left[\frac{\partial \{T \ln p(O_2)\}}{\partial T} \right]_\delta \quad (6)$$

In order to calculate the standard thermodynamic quantities, obtained experimental dependences $\delta = f\{T, p(O_2)\}$ were recalculated into the coordinates $-(R/2) \times \ln p(O_2) = f(1/T)_\delta$ and $(RT/2) \times \ln [p(O_2)] = f(T)_\delta$. The plots of these dependences were linear within the values of δ studied. This fact has indicated that the partial molar enthalpy and partial molar entropy are temperature independent. Thus, the values of the standard thermodynamic quantities were estimated from the linear regression coefficients of the mentioned above linear dependences.

Fig. 3 demonstrates the calculated values of the standard partial molar enthalpy ΔH° and partial molar entropy ΔS° for oxygen release process according to reaction Eq. (3) for both $LaFe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$ and $LaCo_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$ [34] for comparison. As can be seen from Fig. 3 the higher positive values of enthalpy for $LaFe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$ compared with those for $LaCo_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$ indicate that oxygen release to the gaseous phase is more favorable for nickel doped lanthanum cobaltite than nickel doped lanthanum ferrite under the standard condition. The same conclusion can be drawn if one compares the metal-oxygen bond energy for Fe–O, Co–O and Ni–O pairs, which are equal to 199 kJ/mol, 186 kJ/mol and 173 kJ/mol [36] respectively. An increase in the enthalpy values with the oxygen deficit (δ) in both oxides can be explained from this point of view as well.

It should be stressed that the linear behavior of both thermodynamic parameters ΔH° and ΔS° versus δ in $LaFe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$ could be related to a random distribution of non-interacting point defects as components of the ideal solution. In comparison,

more nonstoichiometric $\text{LaCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ reveals noticeable deviation from linearity (see Fig. 3).

3.2. Defect chemistry

The comparative analysis of oxygen nonstoichiometry changes in the Ni-doped and undoped lanthanum ferrites ($\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{LaFeO}_{3-\delta}$) and cobaltites ($\text{LaCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{LaCoO}_{3-\delta}$) carried out in the previous section and thermally activated behavior of the total conductivity which will be discussed in the next section, allow us to conclude that defect structure of $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ can be described in terms of randomly distributed point defects within the small polaron concept of electronic defect state or, in other words, electronic defects localized on $3d$ -metal atoms. It should be added that the defect structure of $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ and $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ is sufficiently well described by the point defect models in terms of localized electronic defect state [20, 37, 38]. Alternative model has been proposed by Lankhorst et. al. for $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ using Rigid Band Formalism [39]. However, it should be noted that Sr-substituted lanthanum cobaltates is much more oxygen deficient than those in which cobalt is substituted by other $3d$ -transition metals [33, 34].

Electronic disordering within the small polaron concept that is generally acknowledged in this class of oxides can be expressed by two alternative approaches. Since the complex oxide $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ contains two sorts of $3d$ -metal atoms which can be able to change their oxidation state, the difference in electronegativity should be taken into account in the electronic disordering equilibria. If one compares their simple oxide forms (Fe_2O_3 versus NiO) under the same conditions or the effect of Ni-doping on the value of oxygen nonstoichiometry in $\text{LaFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$, one can conclude that the difference in electronegativity between the iron species and the nickel species is noticeable. Thus, in the oxide $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ the iron species will preferably act as a donor Fe_{Fe}^\bullet (Fe^{4+}), while the nickel species will act as an acceptor Ni_{Fe}' (Ni^{2+}) of electrons in comparison with the ideal state Fe_{Fe}^\times (Fe^{3+}) or Ni_{Fe}^\times (Ni^{3+}). Using Kröger-Vink notation the quasi-chemical reaction of such defect formation process can be written as follows:



In addition, the disproportionation reaction:

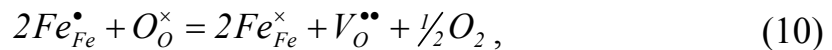


which is typical for the strontium-doped and pure lanthanum ferrites [20, 37] can also take place. Since because of the difference in electronegativities of iron and nickel species, reaction Eq. (7) has to be more preferable in comparison to reaction Eq. (8) and the latter one can be neglected for the first approximation. In general case, both reactions must be taken into account, but this will make the finding of the mathematical solution for such defect equilibrium model more complicated. In order to avoid this inconvenience, reaction Eq. (7) and reaction Eq. (8) could be combined into the joint reaction:

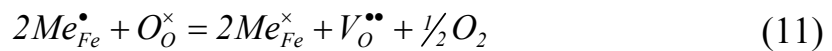


where both 3d-transition metals irrespectively of their chemical nature are indistinguishable. In other words, in this case we consider electron-hole equilibrium localized on the average atomic species $Me_{Fe}^{\times} \equiv (Fe_{0.7}Ni_{0.3})_{Fe}^{\times}$ in the B-sublattice of $ABO_{3-\delta}$ perovskite structure. It should be noted, that neither reaction Eq. (7) nor reaction Eq. (8) could be considered as a particular case of reaction Eq. (9) in $LaFe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$.

For each scheme of electronic disordering process we correspondingly can write the reaction of oxygen vacancy formation, namely:



or



where $V_O^{\bullet\bullet}$ and O_O^{\times} denote the double-ionized oxygen vacancy and occupied site in oxygen sublattice of $LaFe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$, respectively.

Finally, we obtain two models of point defect equilibria (Table 1). Each of them consists of a pair of reactions Eqs. (7) and (10) or Eqs. (9) and (11). The equilibrium constants of disordering reactions, electroneutrality equation and material balance condition are required to determine the mathematical relation between the point defect concentrations and external thermodynamic parameters – temperature T and

oxygen partial pressure $p(O_2)$. All this information is also presented in Table 1 implying that the fraction of oxygen vacancies $[V_o^{\bullet\bullet}]$ per formula unit $LaFe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$ is identical to the value of oxygen nonstoichiometry (δ) and the fraction of oxygen atoms $[O_o^\times]$ is equal to $(3-\delta)$. Thus, in order to find a mathematical solution for each point defect model, the system of equations containing equilibrium constant, electroneutrality equation and material balance condition has to be solved.

All mathematical operations were performed using Maple 9 software. The results in the form of equation for isothermal conditions can be written as follows:

Model 1:

$$\lg p(O_2) = 2\lg(K_1) + 4\lg\left(\frac{[Fe_{Fe}^\bullet]}{[Fe_{Fe}^\times]}\right) + 2\lg\left(\frac{3-\delta}{\delta}\right), \quad (12)$$

where $[Fe_{Fe}^\bullet] = \frac{-B_1 + \sqrt{B_1^2 - 4A_1C_1}}{2A_1}$, $A_1 = (1 - K_{ex})$, $B_1 = 2\delta A_1 + K_{ex}$, $C_1 = -0.7K_{ex}(0.3 - 2\delta)$;

Model 2:

$$\lg p(O_2) = 2\lg(K_2) + 4\lg\left(\frac{[Me_{Fe}^\bullet]}{[Me_{Fe}^\times]}\right) + 2\lg\left(\frac{3-\delta}{\delta}\right), \quad (13)$$

where $[Me_{Fe}^\bullet] = \frac{-B_2 + \sqrt{B_2^2 - 4A_2C_2}}{2A_2}$, $A_2 = (1 - 4K_d)$, $B_2 = 2\delta A_2 + 4K_d$, $C_2 = -K_d(1 - 2\delta)^2$.

The fit of theoretical equations (12) and (13) to the set of experimental data was carried out using “non-linear curve fit” procedure within the Origin 8 software. As a result, both models under consideration show a good convergence with the experimental data. The convergence criteria for both models are virtually equal to each other: $\chi^2=0.00221$, $R^2=0.99662$ for *Model 1* and $\chi^2=0.00228$, $R^2=0.99652$ for *Model 2*. Fig. 4 demonstrates the resultant theoretical curves for the suggested defect equilibrium models after the fit to the set of experimental data. As can be seen there is no significant difference between the two fits relating to *Model 1* and *Model 2* in spite of the differences in electronic disordering equilibria (see Eq. (7) and Eq. (9)). Actually, the differences are very subtle and both disordering reactions are of the same nature. On the other hand, it is necessary to emphasize that *simplified model 2* which is defined by the single quasi-chemical reaction:

$$2Me_{Fe}^{\times} + O_O^{\times} = 2Me_{Fe}' + V_O^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_2, \quad (14)$$

i.e. omitting reaction Eq. (8), does not fit experimental data at all (Fig 4). These imply that the process of electronic disproportionation either in the form of Eq. (7) or Eq. (9) has a profound effect on overall defect equilibria in the $LaFe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$ and cannot be omitted from consideration.

The values of equilibrium constants calculated during the fitting procedure and the values of standard enthalpies derived from the Van't-Hoff plots are shown in Fig. 5. It illustrates that the values of equilibrium constants for the nickel doped lanthanum ferrite $LaFe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$ at 1000°C that are estimated as: $K_I=8.3 \cdot 10^{-3}$, $K_2 = 2.61 \cdot 10^{-2}$ and $K_d = 5.26 \cdot 10^{-3}$ exceed by several orders of magnitude the same quantities for undoped $LaFeO_{3-\delta}$: $K_2 = 1.3 \cdot 10^{-16}$, $K_d = 1.6 \cdot 10^{-7}$ [21] or $K_2 = 7.6 \cdot 10^{-8}$, $K_d = 3.5 \cdot 10^{-3}$ [37]. The values of standard enthalpies $\Delta H_2 = 673$ kJ, $\Delta H_d = 222$ kJ [21] and $\Delta H_2 = \Delta H_d = 202$ kJ referring to [37] for the lanthanum ferrite $LaFeO_{3-\delta}$ are larger in magnitudes compared to those for the nickel doped lanthanum ferrite $LaFe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$ (see Fig. 5). All these data testify that the iron substitution by nickel in $LaFeO_{3-\delta}$ shifts the equilibrium Eq. (9) towards to the ionization of neutral species Me_{Fe}^{\times} and equilibrium Eq. (11) – to the oxygen vacancy formation. Both of these processes are accompanied by the lowering of the heat of defect formation in the $LaFe_{1-x}Ni_xO_{3-\delta}$.

3.3. Total conductivity and Seebeck coefficient

Isobaric temperature dependences (measured in air) and isothermal oxygen partial pressure dependences both for $\log(\sigma)$ and S (see Fig. 6) indicate p -type semiconducting behavior of $LaFe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$, where σ and S denotes the total conductivity and the average values of Seebeck coefficient, respectively. The temperature dependences of $\log(\sigma)$ are in good agreement with earlier reported data [13, 16] and partial contribution of oxygen conductivity can be neglected [16].

Within a small-polaron mechanism of charge transfer the temperature dependences of electronic conductivity and Seebeck coefficient can be represented by Eq. (15) and Eq. (16) [40, 41]:

$$\sigma = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_\sigma}{RT}\right) \quad (15)$$

and

$$S_\pm = \pm \frac{k}{e} \left(\frac{E_\sigma}{kT} + B \right) \quad (16)$$

where, A and B are temperature independent constants; E_σ and E_S are the activation energy of electronic conductivity and thermopower, respectively. If the values of activation energies are equal to each other $E_\sigma = E_S$, then charge carrier movement is inactivated which corresponds to a large-polaron mechanism of charge transfer. Otherwise, a charge carrier requires an excess of energy for hopping, so-called small polaron hopping energy W , which is equal to the difference $E_\sigma - E_S$.

The reciprocal temperature dependences of $\log(\sigma \times T)$ and S at given δ values are shown in Fig 7. Table 2 represents calculated energetic parameters E_σ , E_S and W of charge transfer in $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ within the temperature range 950-1050°C at constant δ values. As can be seen from Table 2 the values of activation energies slightly increase with δ and the positive values of polaron hopping energy W virtually independent of δ . These indicate that a charge transfer in $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ occurs via a hopping mechanism. The activation energy E_σ calculated according to Eq. (15) is equal to 15.3 kJ/mol (~ 0.16 eV) in air, coincides with earlier reported [13, 16].

3.4. Electronic transport

Assuming that the majority charge carriers are electronic defects, i.e. the contribution of oxygen ionic conductivity is insignificant [16] that is acceptable for the most of moderately doped lanthanum ferrites [16, 42-44] and lanthanum cobaltites [38, 45], joint analysis of $p(\text{O}_2)$ - T dependences of oxygen nonstoichiometry, total conductivity and Seebeck coefficient allows to evaluate electron/electron hole mobilities (μ_i) in the $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ oxide.

Total electronic conductivity (σ) and thermoelectric power (S) can be represented by the following equations:

$$\sigma = \sigma_e + \sigma_h = \frac{ze}{V} (\mu_e n + \mu_h p) \quad (17)$$

and

$$S = \frac{\sigma_e S_e + \sigma_h S_h}{\sigma} = \frac{\mu_e n S_e + \mu_h p S_h}{\mu_e n + \mu_h p}, \quad (18)$$

where σ_e , σ_h and S_e , S_h are the partial conductivities and the partial thermopower coefficients of electrons and electron holes respectively; $z = 4$ is the number of the $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ formula units in the orthorhombic unit cell; e means the elementary charge; V is the unit cell volume calculated from the Rietveld refined unit cell parameters (Fig. 1); n and p are the fraction of electrons and electron holes per formula unit of $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$. The fraction of each point defect as a function of thermodynamic parameter has been calculated based on the fitted values of equilibrium constants within suggested defect models and $p(\text{O}_2)$ - T dependences of oxygen nonstoichiometry (section 3.2).

Within a small polaron model, the partial thermopower of electron holes S_h and electrons S_e can be defined from the following approximations [38, 40, 41]:

$$S_h = \frac{k}{e} \ln \left(\frac{I}{\beta_h} \frac{N_h}{p} \right) \quad (19)$$

and

$$S_e = -\frac{k}{e} \ln \left(\beta_e \frac{N_e}{n} \right). \quad (20)$$

Here, N_h and N_e mean a number of available sites in the iron sublattice of $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ where electron holes or electrons can be localized; $\beta_h = (2S_3 + 1)/(2S_4 + 1)$ and $\beta_e = (2S_2 + 1)/(2S_3 + 1)$ are the spin degeneracy factors for the valence electrons in 3d-transition metals; S_4 , S_3 and S_2 are the total spin of the valence electrons in 3d-transition metals under oxidation states +4, +3 and +2, respectively. Iron species in the following oxidation states $\text{Fe}^{4+}(\text{Fe}_{\text{Fe}}^{\bullet})$, $\text{Fe}^{3+}(\text{Fe}_{\text{Fe}}^{\times})$ and $\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}_{\text{Fe}}^{'})$ occupied octahedral positions in the perovskite structure, are in the high-spin states. Therefore, $S_4 = 2$, $S_3 = 5/2$ and $S_2 = 2$ [8, 46, 47]. Nickel species $\text{Ni}_{\text{Fe}}^{\times}(\text{Ni}^{3+})$ and $\text{Ni}_{\text{Fe}}^{' }(\text{Ni}^{2+})$ in octahedral coordination are stable in the low-spin state $S_3 = 1/2$ and high-spin state $S_2 = 1$, respectively [8, 46, 48].

According to *Model 1* the spin degeneracy factors are $\beta_h = 6/5$ and $\beta_e = 3/2$. The

fraction of electron holes p is equal to $[Fe_{Fe}^{\bullet}]$ and the fraction of electrons $n = [Ni_{Fe}']$ both per formula unit of $LaFe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$. Hence, $N_h = 0.7 - [Fe_{Fe}^{\bullet}] = [Fe_{Fe}^{\times}]$, and $N_e = 0.3 - [Ni_{Fe}'] = [Ni_{Fe}^{\times}]$.

According to *Model 2* the fraction of electron holes p is equal to $[Me_{Fe}^{\bullet}]$ and the fraction of electrons n becomes $[Me_{Fe}']$ respectively, therefore $N_h = N_e = [Me_{Fe}^{\times}]$. In this case, the spin degeneracy factors are taken as for iron species, i.e. $\beta_h = 6/5$, $\beta_e = 5/6$. The fraction of both electron and electron holes per formula unit of $LaFe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$ have been calculated from the known values of equilibrium constants, electroneutrality equation and material balance condition for the suggested models at given δ values.

Finally, solving the system of Eq. (16) and Eq. (17) one can obtain the following expressions for calculation of the mobility values:

$$\mu_e = \frac{\sigma V(S_h - S)}{ze n(S_h - S_e)} \quad (21)$$

and

$$\mu_h = \frac{\sigma V(S - S_e)}{ze p(S_h - S_e)} \quad (22)$$

Fig. 8 illustrates the calculated values of mobility of electronic charge carriers as functions of oxygen nonstoichiometry for *Model 1* (A) and *Model 2* (B). In order to check the validity of the small polaron approach within the suggested models, the cross-sections of obtained plots at $\delta = 0.005$ in the form of reciprocal temperature dependences of $\ln(\mu_{h/e} \times T)$ have been drawn. The calculated polaron hopping energy $W_{h/e}$ for the thermally activated processes as an indicator [48] is presented in Fig. 8 as well. These results show that the charge transfer could be described in terms of small polaron concept completely within the limits of *Model 2* and in part for p -type conduction within the framework of *Model 1*. Opposite behavior is observed for n -type conduction in *Model 1* with the formally negative value of hopping energy $W_e = -10$ kJ/mol. Such behavior may be attributed to a large polaron type conduction (electron scattering on the atomic oscillation [50]) that has been confirmed by

observed $\mu_e \sim T^{3/2}$ dependence at fixed oxygen nonstoichiometry value $\delta=0.005$ (see insert in Fig. 8 A). The observed quasi-metallic behavior of the nickel sub-system in the $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ oxide within *Model 1* could be expected as it was observed for undoped lanthanum nickelate $\text{LaNiO}_{3-\delta}$ [27-31]. However, the values of electron mobility are lower in comparison with thermally activated electron holes and a decrease in mobility values of both species with δ can be considered as due to small polaron type conduction. Indeed, the total concentration of point defects increases with δ and the amount of available sites for hopping either of electron or electron holes is reduced.

Comparing the values of charge carrier mobilities in $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (Fig. 8) with those in $\text{LaFeO}_{3-\delta}$, one can conclude that Ni-doping of $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ leads to an increase of charge carrier mobilities, accompanied by partial delocalization of electron defects (M_{Fe}' , Ni_{Fe}') and as a consequence results in rising of the total conductivity in $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$.

As a result of the joint analysis of the $p(\text{O}_2)$ - T -dependences of oxygen nonstoichiometry, total specific conductivity and Seebeck coefficient, the relationships between defect structure and transport properties of the $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ oxide have been deduced. These can be represented as δ -dependences of equilibrium point defect concentrations (Figs. 9A and 9B), mobilities of charge carriers – μ_h , μ_e and their transference numbers – t_h , t_e (Fig. 9C and 9D), partial contributions of conductivity – σ_h , σ_e and Seebeck coefficients – S_h , S_e (Figs. 9E and 9F) at 1273 K. As can be seen from the plots in Fig. 9 the electron holes play a leading role in charge transfer due to the higher mobility values than those for electrons, although the concentration of electrons exceeds the concentration of electron holes (Fig. 9 A, B) within the whole range of thermodynamic parameters studied.

4. Conclusion

Oxygen nonstoichiometry (δ), total conductivity (σ) and thermoelectric power (S) of the $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ sample have been studied as functions of temperature and oxygen partial pressure. It has been shown that defect structure of $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ can be

described in terms of randomly distributed point defects within a small polaron concept of electronic defect state. The point defect equilibrium models have been proposed and fitted to experimental data in the form of $\log p(\text{O}_2)=f(\delta)_T$ dependences. The disproportionation reactions of 3d-transition metals have been established to have a significant effect on overall defect equilibria in $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$. The equilibrium constants of defect formation have been shown to increase and the standard enthalpies decrease from $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ to $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$. The joint analysis of oxygen nonstoichiometry, total specific electrical conductivity and thermoelectric power has been performed. The *p*-type semiconducting behavior of $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ have been found to be due to the higher mobility values of electron holes than those of electrons in the entire range of thermodynamic parameters studied.

Acknowledgments

This work was financially supported in parts by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 09-03-00620) and the Ministry for Education and Science of the Russian Federation within the Federal Target Program “Research and Teaching Staff of Innovative Russia for 2009 – 2013”.

References

- [1] R. Chiba, F. Yoshimura, Y. Sakurai, Solid State Ionics 124 (1999) 281-288.
- [2] R.N. Basu, F. Tietz, O. Teller, E. Wessel, H.P. Buchkremer, D. Stover, J. Solid State Electrochem. 7 (2003) 416-420.
- [3] R. Chiba, Y. Tabata, T. Komatsu, H. Orui, K. Nozawa, M. Arakawa, H. Arai, Solid State Ionics 78 (2008) 1701-1709.
- [4] T. Komatsu, R. Chiba, H. Arai, K. Sato, J. Power Sources 176 (2008) 132-137.
- [5] M.D. Mat, X. Liub, Zh. Zhuc, B. Zhu, Int. J. Hydrogen Energy 32 (2007) 796-801.
- [6] S. Li, X. Sun, Zh. Wen, J. Sun, Rare Met. 25 (2006) 213-217.
- [7] R.N. Basu, F. Tietz, E. Wessel, D. Stöver, J. Mater. Proc. Tech. 147 (2004) 85-89.
- [8] K. Świerczek, J. Marzec, D. Pałubiak, W. Zając, J. Molenda, Solid State Ionics 177 (2006) 1811-1817.
- [9] W. Zając, K. Swierczek, J. Molenda, J. Power Sources 173 (2007) 675-680.

- [10] M. Bevilacqua, T. Montini, C. Tavagnacco, E. Fonda, P. Fornasiero, M. Graziani, *Chem. Mater.* 19 (2007) 5926-5936.
- [11] K. Iwasaki, T. Ito, M. Yoshino, T. Matsui, T. Nagasaki, Yu. Arita, *J. Alloys Compd.* 430 (2007) 297-301.
- [12] S. Rapagn, H. Provendier, C. Petit, A. Kiennemann, P.U. Foscolo, *Biomass and Bioenergy* 22 (2002) 377-388.
- [13] G. Pecchi, P. Reyes, R. Zamora, L.E. Cadus, J.L.G. Fierro, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 905-912.
- [14] R. Funahashi, M. Mikami, S. Urata, M. Kitawaki, T. Kouuchi, K. Mizuno, *Meas. Sci. Technol.* 16 (2005) 70-80.
- [15] H. Falcon, A.E. Goeta, G. Punte, R.E. Carbonio, *J. Solid State Chem.* 133. (1997) 379-385.
- [16] V.V. Kharton, A.P. Viskup, E.N. Naumovich, V.N. Tikhonovich, *Mater. Res. Bull.* 34 (1999) 1311-1317.
- [17] E. A. Kiselev, N. V. Proskurnina, V. I. Voronin, V. A. Cherepanov, *Inorg. Mater.* 43 (2007) 167-175.
- [18] M. Gateshki, L. Suescun, S. Kolesnik, J. Mais, K. Swierczek, S. Short, B. Dabrowski, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 1833-1839.
- [19] T. Nakamura, G. Petzow, L.J. Gauckler, *Mater. Res. Bull.* 14 (1979) 649-659.
- [20] J. Mizusaki, M. Yoshihiro, Sh. Yamauchi, K. Fueki, *J. Solid State Chem.* 58 (1985) 257-266.
- [21] J. Mizusaki, T. Sasamoto, W.R. Cannon, H.K. Bowen, *J. Amer. Ceram. Soc.* 65 (1982) 363-368.
- [22] K. Iwasaki, T. Ito, M. Yoshino, T. Matsui, T. Nagasaki, Yu. Arita, *J. Alloys Compd.* 430 (2007) 297-301.
- [23] A. Berenov, E. Angeles, J. Rossini, E. Raj, J. Kilner, A. Atkinson, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1090–1093.
- [24] I.-H. Park, H.-P. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* 9 (1988) 283-288.
- [25] T. Wachovsky, S. Ziolski, A. Burewicz, *Acta Chim. Acad. Sci.* 106 (1981) 217-225.

- [26] D.O. Bannikov, V.A. Cherepanov, J. Solid State Chem. 179 (2006) 2721–2727.
- [27] A. Tiwari K.P. Rajeev, J. Phys.: Condens. Matter. 11 (1999) 3291-3298.
- [28] O. Parkash, Proc. Indian Acad. Sci. 18A (1978) 331-335.
- [29] H. Obayashi, T. Kudo, Jap. J. Appl. Phys. 14 (1975) 330-335.
- [30] K.P. Rajeev, G.V. Shivshankar, A.K. Raychaudhuri, Solid State Commun. 79 (1991) 1112.
- [31] K.P. Rajeev, A K Raychaudhuri, Phys. Rev. B, 46 (1992) 1309-1320.
- [32] J. Rodriguez-Carvajal, Physica B 192 (1993) 55-69.
- [33] A.N. Petrov, V.A. Cherepanov, O.F. Kononchuk, L.Ya. Gavrilova, J. Solid State Chem. 87 (1990) 69-76
- [34] E.A. Kiselev, N.V. Proskurnina, V.A. Cherepanov, Rus. J. Phys. Chem. A. 81 (2007) 1950-1955.
- [35] A.N. Petrov, V.A. Cherepanov, A.Yu. Zuev, Zh. Fiz. Khim. 61 (1987) 630-687.
- [36] L.A. Reznitskiy, Zh. Fiz. Khim. 76 (2002) 572.
- [37] I. Wærnhus, T. Grande, K. Wiik, Solid State Ionics 176 (2005) 2609 – 2616
- [38] A.N. Petrov V.A. Cherepanov A.Yu. Zuev, J Solid State Electrochem. 10 (2006) 517–537.
- [39] M.H.R. Lankhorst, H.J.M. Bouwmeester, H. Verweij, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 2989–2992.
- [40] R.R. Heikes, in: R.R. Heikes and R.W. Ure, Jr. (Ed.), Thermoelectricity: Science and Engineering, Interscience, NY, 1961, p. 351.
- [41] J.P. Doumerc, J. Solid State Chem. 110 (1994) 419–420.
- [42] T. Ishigaki, S. Yamauchi, K. Kishio, J. Mizusaki, K. Fueki, J. Solid State Chem. 73 (1988) 179-187.
- [43] M. Søgaaard, P.V. Hendriksen, M. Mogensen, J. Solid State Chem. 180 (2007) 1489-1503.
- [44] E.V. Tsipis, E.A. Kiselev, V.A. Kolotygin, J.C. Waerenborgh, V.A. Cherepanov, V.V. Kharton, Solid State Ionics 179 (2008) 2170–2180.
- [45] D.S. Tsvetkov, A.Yu. Zuev, A.I. Vylkov, A.N. Petrov, Solid State Ionics 178 (2007) 1458-1462.

- [46] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A: Cryst. Phys. Diffr. Theor. Gen. Crystallogr. 32 (1976) 751–767.
- [46] J.B. Goodenough, J.-S. Zhou, Chem. Mater. 10 (1998) 2980-2988.
- [48] J.A. Alonso, M.J. Martinez-Lope, J.L. Garsia-Munoz, M.T. Fernandez-Diaz, J. Phys.: Condens. Matter. 9 (1997) 6417–6426.
- [49] J.T. Devresse, Polarons, Encyclopedia of Applied Physics, Wiley-VCH Publishers 14 (1996) 383–409.
- [50] F.J. Blatt, Physics of Electronic Conduction in Solids, McGraw Hill, 1968, translated into Russian by R.A. Suris and G.A Krasko, MIR, Moscow, 1971.

Figure captions

Figure 1: Refined XRD profile of the $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ samples.

Figure 2: $\log(p\text{O}_2)$ -dependences of oxygen nonstoichiometry in $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ compared with $\text{LaFeO}_{3-\delta}$ [20], $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ [34] and $\text{LaCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ [35] at 1373 K.

Figure 3: Standard partial molar enthalpy and standard partial molar entropy of oxygen release process in $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ compared with $\text{LaCo}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ [35].

Figure 4: Oxygen nonstoichiometry vs. oxygen partial pressure: points – experimental data, curves correspond to the suggested models.

Figure 5: Reciprocal temperature dependences of equilibrium constants K_{ex} , K_d , K_1 , and K_2 , of the defect formation reactions (7), (9), (10), and (11), respectively.

Figure 6: Total conductivity (σ) and Seebeck coefficient (S) of $\text{LaFe}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ vs. reciprocal temperature in air (A) and oxygen partial pressure (B).

Figure 7: Reciprocal temperature dependences of S and $\log(\sigma \times T)$ at fixed δ values.

Figure 8: Mobilities of electronic charge carriers $\mu_{h/e}$ vs. oxygen nonstoichiometry for *Model 1* (A) and *Model 2* (B) and its temperature dependences at $\delta=0.005$ (C). Open symbols are related to electron holes (h) and filled ones are related to electrons (e).

Figure 9: Equilibrium concentrations of point defect (A – *Model 1*, B – *Model 2*), mobilities of electronic charge carriers and their transference numbers – t_h , t_e (C – *Model 1*, D – *Model 2*), partial conductivity of electrons σ_e and electron holes σ_h ,

partial Seebeck coefficient for electrons S_e and electron holes S_h (E – *Model 1* and F – *Model 2*) at 1273 K vs. oxygen nonstoichiometry.

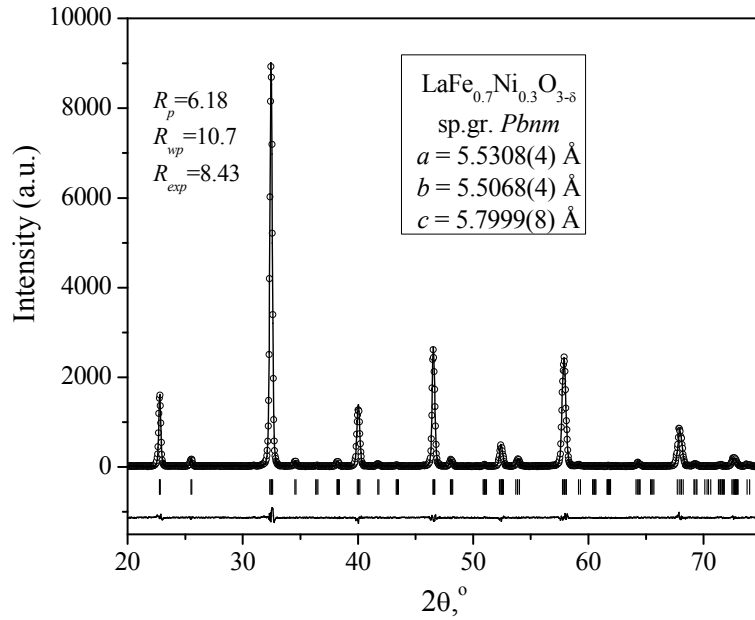


Figure 1

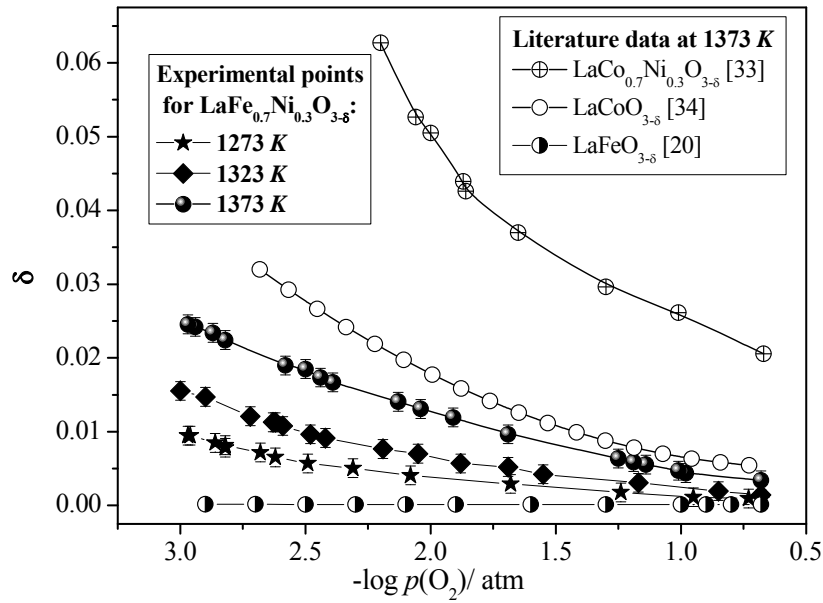


Figure 2

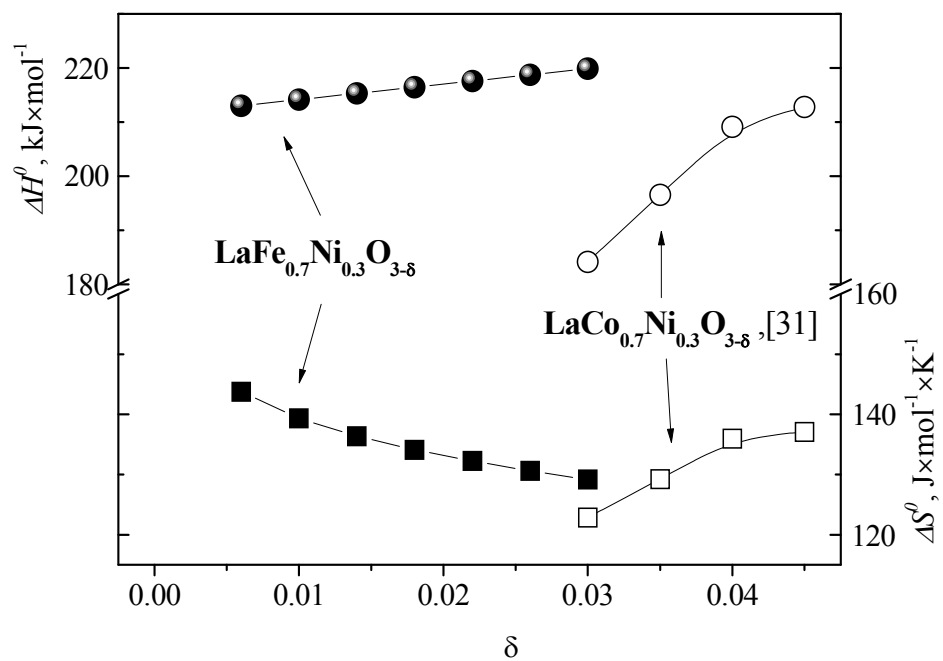


Figure 3

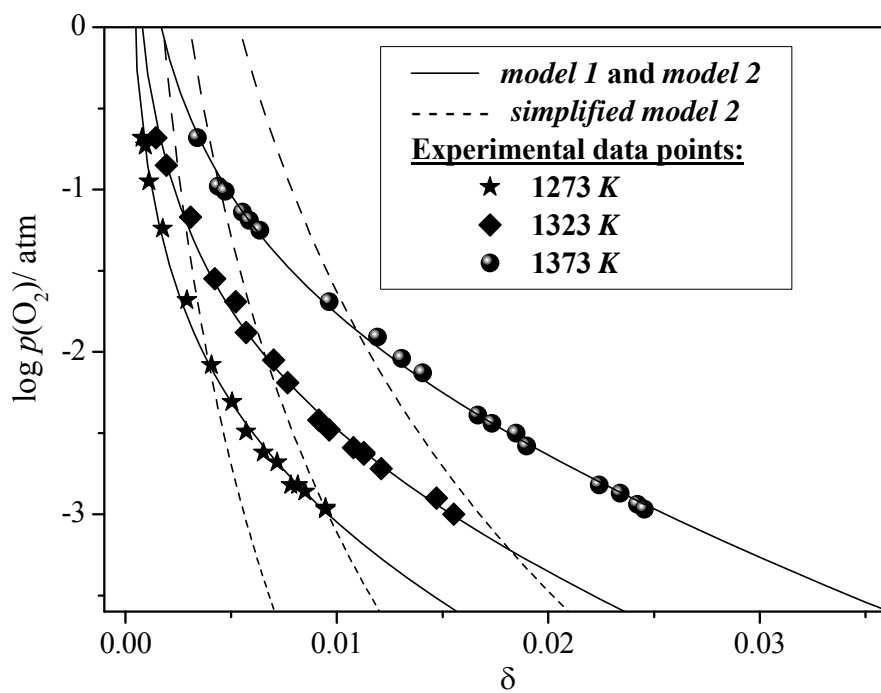


Figure 4

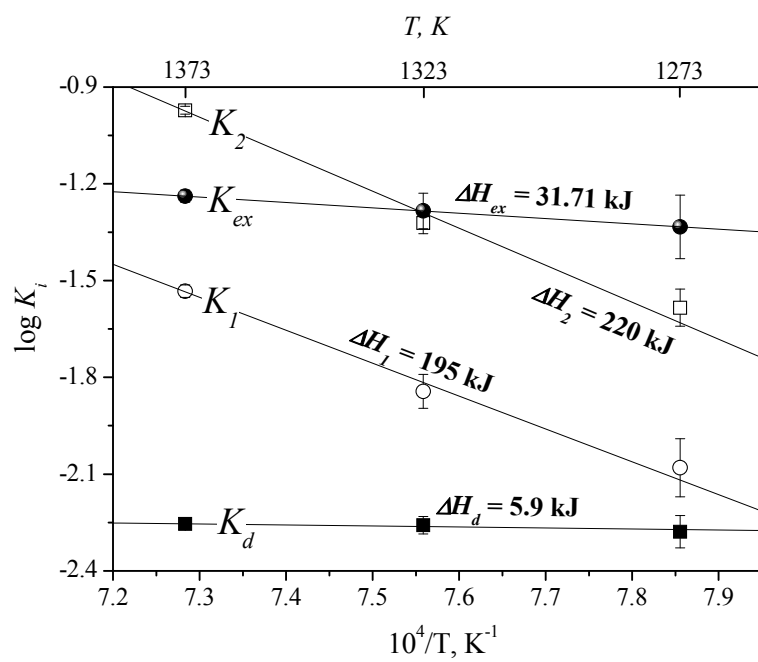
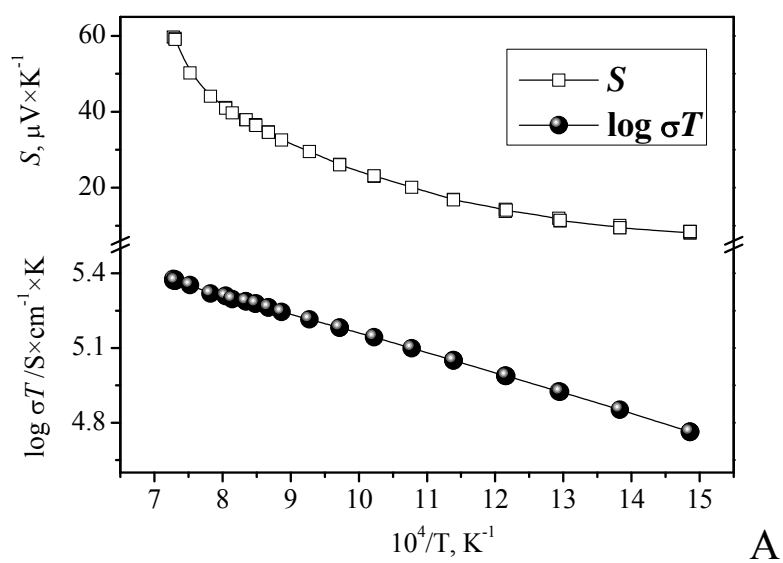


Figure 5



A

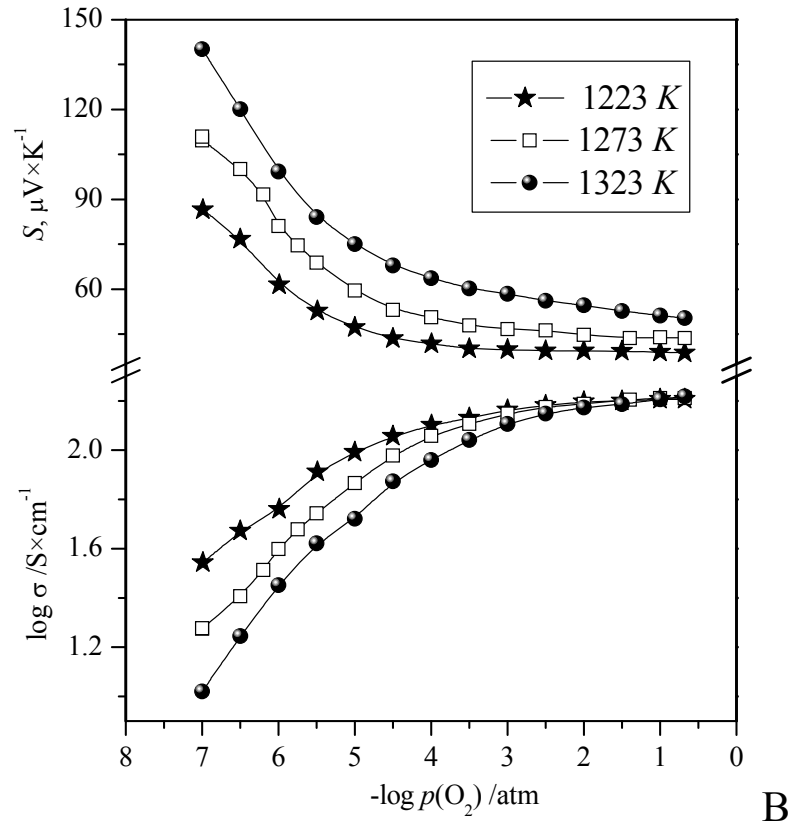


Figure 6

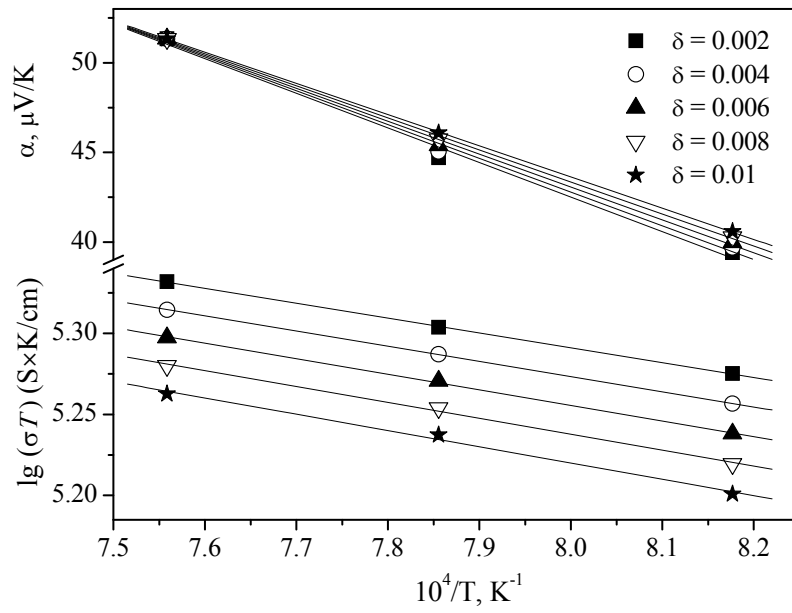


Figure 7

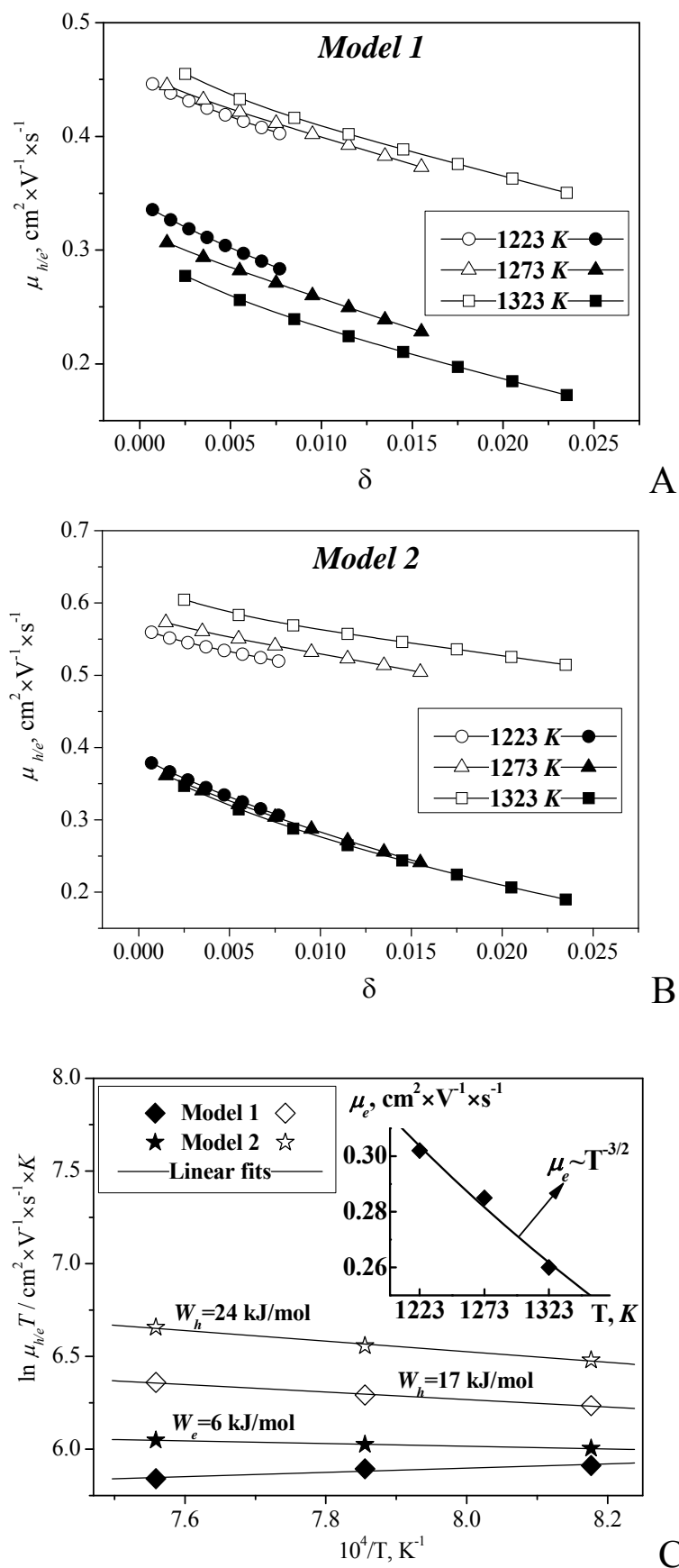


Figure 8

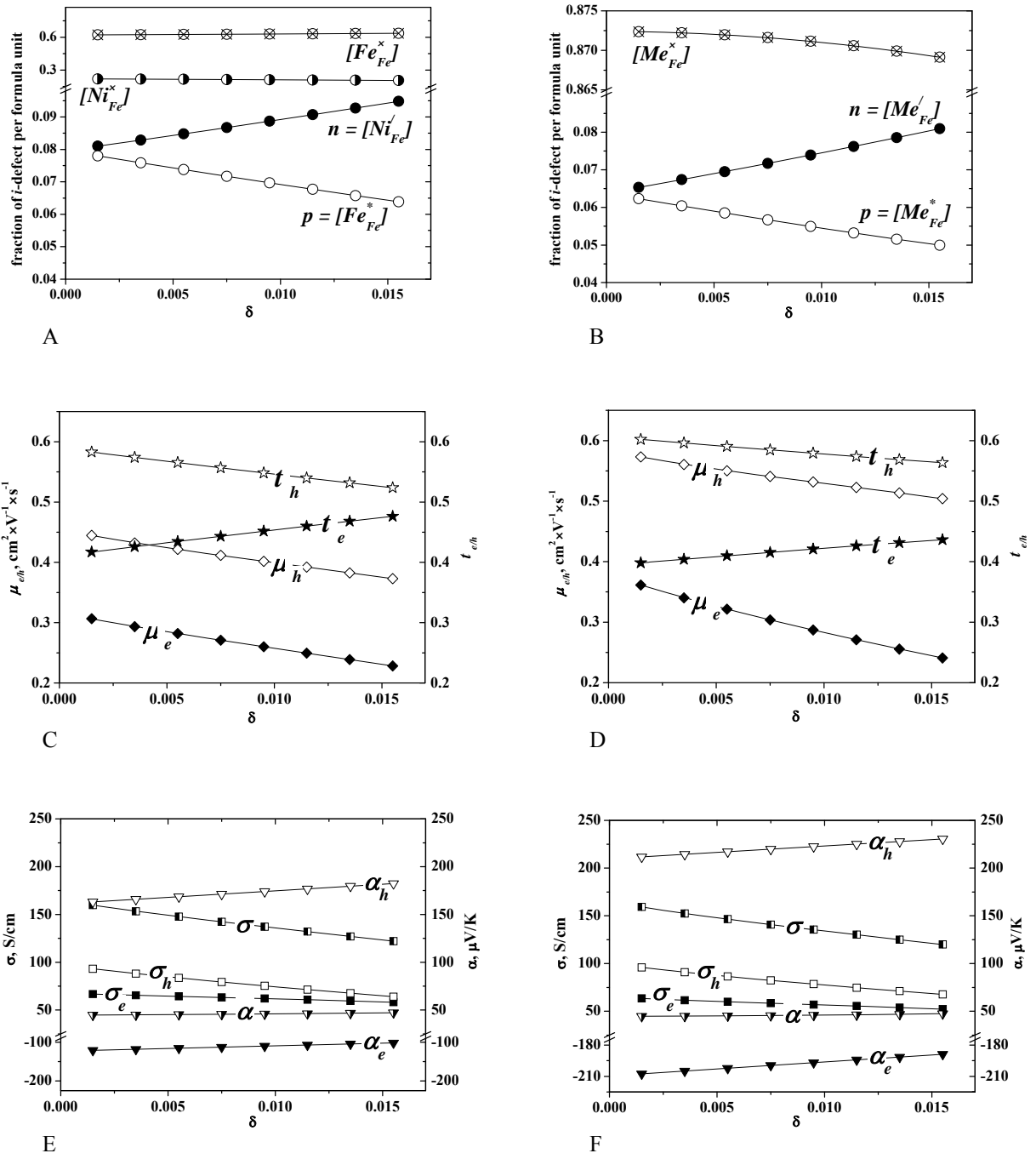


Figure 9

Table 1
Point defect models of $LaFe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-\delta}$

Model 1	
Equilibrium	Equilibrium constant
$Fe_{Fe}^{\bullet} + Ni_{Fe}^{\bullet} = Fe_{Fe}^{\bullet} + Ni_{Fe}^{\bullet}$	$K_{ex} = \frac{[Fe_{Fe}^{\bullet}][Ni_{Fe}^{\bullet}]}{[Fe_{Fe}^{\bullet}][Ni_{Fe}^{\bullet}]}$
$2Fe_{Fe}^{\bullet} + O_O^{\bullet} = 2Fe_{Fe}^{\bullet} + V_O^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_2$	$K_I = \frac{\delta}{(3-\delta)} \frac{[Fe_{Fe}^{\bullet}]^2}{[Fe_{Fe}^{\bullet}]^2} p(O_2)^{1/2}$
Electroneutrality equation: $2\delta + [Fe_{Fe}^{\bullet}] = [Ni_{Fe}^{\bullet}]$	
Material balance: $[Ni_{Fe}^{\bullet}] + [Ni_{Fe}^{\bullet}] = 0.3$,	

$$[Fe_{Fe}^{\bullet}] + [Fe_{Fe}^{\times}] = 0.7$$

Model 2

Equilibrium	Equilibrium constant
$2Me_{Fe}^{\times} = Me_{Fe}^{\bullet} + Me_{Fe}^{\prime}$	$K_d = \frac{[Me_{Fe}^{\bullet}][Me_{Fe}^{\prime}]}{[Me_{Fe}^{\times}]^2}$
$2Me_{Fe}^{\bullet} + O_O^{\times} = 2Me_{Fe}^{\times} + V_O^{\bullet\bullet} + \frac{1}{2}O_2$	$K_2 = \frac{\delta}{(3-\delta)} \frac{[Me_{Fe}^{\times}]^2}{[Me_{Fe}^{\bullet}]^2} p(O_2)^{1/2}$
Electroneutrality equation: $2\delta + [Me_{Fe}^{\bullet}] = [Me_{Fe}^{\prime}]$	
Material balance: $[Me_{Fe}^{\bullet}] + [Me_{Fe}^{\times}] + [Me_{Fe}^{\prime}] = 1$	

Table 2. Energetic parameters of charge transfer for LaFe_{0.7}Ni_{0.3}O_{3-δ} within the interval 950-1050°C.

δ	E_{σ}	SE*	E_S	SE*	W	SE*
	kJ/mol					
0.002	17.5	0.4	-18.6	1.6	36.1	1.7
0.004	18.0	0.1	-18.2	1.3	36.2	1.3
0.006	18.4	0.6	-17.7	0.9	36.1	1.1
0.008	18.8	1.1	-17.3	0.5	36.1	1.2
0.010	19.2	1.6	-16.8	0.2	36.0	1.6
average	18.4	2.1	-17.7	2.4	36.1	3.0

* - Standard Error

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по научной работе
ГОУ ВПО «УрГУ»

_____ А.О. Иванов
(подпись)

«_____» _____ 2011 г.

**Экспертное заключение
о возможности опубликования**

Я, председатель экспертной комиссии (или руководитель-эксперт) зав. кафедрой
аналитической химии Неудачина Людмила Константиновна
(наименование подразделения)

Государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования
«Уральский государственный университет им. А.М.Горького»,
рассмотрев статью L. Ya. Gavrilova, T. V. Aksenova, N. E. Volkova, A. S. Podzorova and V. A.
Cherepanov «PHASE EQUILIBRIA AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE COMPLEX OXIDES
IN THE Ln – Ba – Co – O (Ln = Nd, Sm) SYSTEMS» (18 листов)
(Ф.И.О. автора, вид, название материала, количество листов)

подтверждаю, что в материале не содержатся сведения, относящиеся к государственной
тайне. Материал не патентоспособен и не содержит сведений конфиденциального характера
и «ноу-хау».

На публикацию материалов _____ не следует
(следует ли)

получить разрешение _____ Министерства образования и науки РФ
(организации, данный пункт вводится при необходимости)

Закключение: это позволяет мне сделать заключение, что рассмотренный материал
может быть опубликован в открытой печати
(может быть опубликован в открытой печати или вывезен за границу для опубликования или проведения
совместной работы в рамках двустороннего соглашения)

Председатель комиссии (руководитель-эксперт)

Зав. кафедрой аналитической химии _____ Л.К. Неудачина
(должность, подпись, инициалы и фамилия)

Главный специалист ОНТИ УНИ _____ Н.П. Невраева
(подпись)

Начальник Первого отдела _____ А.Г.Гришин

PHASE EQUILIBRIA AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE COMPLEX OXIDES IN THE Ln – Ba – Co – O (Ln = Nd, Sm) SYSTEMS

L. Ya. Gavrilova, T. V. Aksenova, N. E. Volkova, A. S. Podzorova and V. A. Cherepanov

Department of Chemistry, Ural State University, Ekaterinburg, Russia

Abstract

The phase equilibria in the Ln – Ba – Co – O (Ln = Nd, Sm) systems were systematically studied at 1100°C in air. The homogeneity ranges and crystal structure of the solid solutions: $\text{Ln}_{2-x}\text{Ba}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0 < x \leq 0.1$ for Ln = Nd and $0 < x \leq 0.3$ for Ln = Sm), $\text{Nd}_{3-y}\text{Ba}_y\text{Co}_2\text{O}_7$ ($0.70 \leq y \leq 0.80$), $\text{BaCo}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1 \leq z \leq 0.2$) were determined by X-ray diffraction of quenched samples. The values of oxygen content ($5+\delta$) for slowly cooled $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Ln = Nd, Sm) samples were estimated as 5.73 for Ln = Nd, and 5.60 for Ln = Sm. The unit cell parameters were refined using Rietveld full-profile analysis. It was shown that $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.73}$ possesses tetragonal structure and $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5.60}$ – orthorhombic structure. The projections of isothermal-isobaric phase diagrams for the Ln – Ba – Co – O (Ln = Nd, Sm) systems to the compositional triangle of metallic components were presented.

Keywords: Cobaltates, Phase equilibria, Crystal structure, Oxygen content

1. Introduction

Mixed rare earth (Nd, Sm) and barium cobaltates attract significant attention as promising electrode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells [1-5]. The state-of-the-art research is mainly devoted to the preparation procedure, crystal structure, oxygen nonstoichiometry and physicochemical properties of so-called double perovskite phases $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ [2-8]. On the contrary the phase equilibria of the Ln – Ba – Co – O systems (Ln = Nd, Sm), that corresponds a physicochemical basis of every material, have not been systematically studied yet. More or less detailed information is available for the corresponding ternary systems.

In both Ln – Co – O (Ln = Nd, Sm) systems $\text{LnCoO}_{3-\delta}$ are the only phases formed at 1100°C in air [9-14]. Both neodymium and samarium cobaltates possess orthorhombically distorted perovskite-type structure [15-17]. So-called Ruddlesden-Popper phases $\text{Nd}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ and Nd_2CoO_4 where cobalt ions possesses lower oxidation states were prepared in more reducing conditions (lower oxygen partial pressure) [10, 18-21].

Two complex oxides $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ and Ba_2CoO_4 were described in the Ba – Co – O system earlier [22-25] existing in air at 1100°C. Although there are a number of other phases in this system obtained at the lower temperature: members of the $\text{A}_{n+2}\text{B}'\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$ homologous series synthesized at 920°C [26]

and members of the $(\text{Ba}_8\text{Co}_6\text{O}_{18})_\alpha$ $(\text{Ba}_8\text{Co}_8\text{O}_{24})_\beta$ series prepared within the temperature range 800-875°C [27-28].

Complex oxides with general formula Ln_2BaO_4 that possess orthorhombic structure were formed in the Ln – Ba – O systems (Ln = Nd, Sm) [29-32]. It is also known that alkali earth metal oxides can be partially dissolved in the rare earth sesquioxides [33].

In the quasibinary $\text{LnCoO}_{3-\delta}$ – $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ (Ln = Nd, Sm) systems so-called double perovskites $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ characterized by the ordering of cations (Ln, Ba) in A-sublattice and possible ordering of vacancies in oxygen sublattice were described earlier [2-8]. Depending on the size of rare earth metal and oxygen content these complex oxides crystallized either in tetragonal $a_p \times a_p \times 2a_p$ cell (space group $P4/mmm$, so-called “112”-structure), or in orthorhombic $a_p \times 2a_p \times 2a_p$ cell (space group $Pmmm$, so-called “122”-structure), where a_p is the cubic perovskite unit cell parameter. It was shown that double perovskites $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ possess orthorhombic structure in vicinity of the value of oxygen content 5.5 (approximately 5.4 – 5.6), while outside this interval they are crystallized in tetragonal structure [7]. Such behavior is differing from the phase equilibrium in $\text{LaCoO}_{3-\delta}$ – $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ system [34, 35], where a wide range of $\text{La}_{1-u}\text{Ba}_u\text{CoO}_{3-\delta}$ solid solutions ($0 \leq u \leq 0.8$) was found at 1100°C in air.

Khalyavin et al. [36] found that partial substitution of neodymium by barium can take place and as a result $\text{Nd}_{1-u}\text{Ba}_u\text{CoO}_{3-\delta}$ solid solutions have formed up to $u = 0.3$ at 1200°C in air. On the contrary no homogeneity ranges had been found in the $\text{SmCoO}_{3-\delta}$ – $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ cross-section [36].

A new phase with $\text{Sm}_2\text{BaCo}_2\text{O}_{3-\delta}$ composition, prepared by solid state reaction at 1300 K in flowing oxygen for 2 weeks was reported by Siwen and Yufang [37]. Gillie et al. [38] could not obtain single phase sample with $\text{Sm}_2\text{BaCo}_2\text{O}_{3-\delta}$ nominal composition at approximately same conditions but suggested that true composition was probably close to $\text{Sm}_{2.1}\text{Ba}_{0.8}\text{Co}_{2.1}\text{O}_{7-\delta}$ (where $\delta \approx 1$).

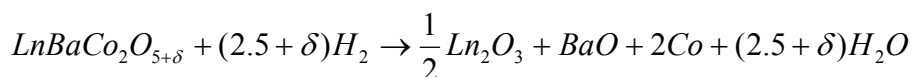
This paper focuses on the phase equilibria in the Ln – Ba – Co – O (Ln = Nd, Sm) systems at 1100°C in air and the crystal structure of intermediate phases. Since crystal structure of the double perovskites $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ strongly depends on the oxygen content the changes of δ as a function of temperature were measured.

2. Experimental

The samples were prepared using conventional ceramic route and glycerin nitrate technique. In both methods rare earth oxides Nd_2O_3 and Sm_2O_3 (with 99.99 % purity), BaCO_3 and Co_3O_4 (both of “pure for analysis” grade) and metallic cobalt were used as starting materials. Metallic cobalt was obtained by reducing of cobalt oxide in the hydrogen flow at 500-600°C. Before weighting the starting materials (oxides and barium carbonate) were preliminary annealed in order to remove adsorbed gases and water. Solid state synthesis was performed by stages within the temperature

range 850-1100°C in air with intermediate grindings in the agate mortar in alcohol media. According to the glycerin nitrate technique rare earth oxides, barium carbonate and metallic cobalt taken in appropriate ratios were dissolved in nitric acid, and then glycerin in the amount needed for a complete reduction of nitrate ions was added. Following heating first led to the formation of viscous gel that subsequently transformed to brown powder. Finally this powder was annealed at 1100°C during 120-240 h with intermediate grindings. All samples for the phase equilibria study were quenched to room temperature with cooling rate $\sim 500^\circ/\text{min}$. The samples of double perovskites $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ for the structural examination were slowly cooled from 1100°C (cooling rate about 100 K/h) in air.

X-ray diffraction of quenched or slowly cooled powder samples were performed at room temperature using diffractometer DRON-UM1 in $\text{Cu-K}\alpha$ radiation with pyrolytic graphite monochromator within the angle range $10 \leq 2\theta \leq 70^\circ$ (scan step 0.04° with the exposure time 5-10 sec). Powder neutron profiles were measured at the research reactor IVV-2, located near Ekaterinburg, Russia, on the D7A diffractometer. The wavelength employed was 1.5155 Å. The structural parameters were refined by the Rietveld profile method using the Fullprof-2008 package. The changes of oxygen content in the single phase complex oxides were measured by TGA method (STA 409PC, Netzsch GmbH). The samples were placed in the TGA cell, heated up to 1100°C and equilibrated in air at this temperature during 8 h. The measurements performed in the cooling/heating mode (cooling/heating rate 2 K/min) coincide each other. The absolute values of oxygen content were determined by using direct reduction of $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ in hydrogen flow at 1100°C inside the TGA cell according to the following reaction:



3. Results and Discussion

3.1. Ln – Ba – O System

In order to check a possibility of partial dissolution of barium in Nd_2O_3 and Sm_2O_3 a number of samples with overall formula $\text{Ln}_{2-x}\text{Ba}_x\text{O}_{3-\delta}$ within the range $0.05 \leq x \leq 0.6$ were prepared at 1100°C in air by ceramic and glycerin-nitrate techniques. According to the results of X-ray diffraction the homogeneity ranges for the $\text{Ln}_{2-x}\text{Ba}_x\text{O}_{3-\delta}$ solid solutions at studied conditions appears within $0 < x \leq 0.1$ for $\text{Ln} = \text{Nd}$ and $0 < x \leq 0.3$ for $\text{Ln} = \text{Sm}$. The samples with larger values of barium content ($0.1 < x \leq 0.6$ for $\text{Ln} = \text{Nd}$ and $0.3 < x \leq 0.6$ for $\text{Ln} = \text{Sm}$) consisted of the saturated solid solution ($\text{Nd}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ or $\text{Sm}_{1.7}\text{Ba}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ respectively) and Ln_2BaO_4 . Similarly to the parent rare earth oxide Ln_2O_3 their solid solution possesses the same crystal structure: $\text{Nd}_{2-x}\text{Ba}_x\text{O}_{3-\delta}$ crystallized in $P-3m1$

sp. gr., and $\text{Sm}_{2-x}\text{Ba}_x\text{O}_{3-\delta}$ – in $C2/m$ sp. gr. The unit cell parameters refined by the Rietveld method are presented in Table 1.

3.2. $\text{LnCoO}_{3-\delta}$ – $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ System

In order to study the nature of phases existing within the range $\text{Ln}_{1-u}\text{Ba}_u\text{CoO}_{3-\delta}$ ($u = 0.0-1.0$; Ln = Nd, Sm) the samples of appropriate compositions with the step 0.1 were prepared using standard ceramic and glycerin-nitrate techniques. According to the results of XRD the only intermediate phase formed in both systems was $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ($u = 0.5$, Ln = Nd, Sm). The samples in the range $0 < u < 0.5$ consisted of $\text{LnCoO}_{3-\delta}$ and $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, while in the range $0.5 < u < 1$ $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ and $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ coexisted. These results for Sm containing system are in good agreement with the conclusions made by Khalyavin et al. [36]. However an absence of barium solubility in NdCoO_3 in the present study (at least it has to be much less than 0.1) in contrast to the value of homogeneity range $u = 0.3$, reported in [36] is probably caused by the differences in annealing temperatures (1100°C in present study and 1200°C in [36]).

The values of oxygen content for the slowly cooled samples at room temperature were estimated from the TGA results as $(5+\delta) = 5.73$ for Ln = Nd, and $(5+\delta) = 5.60$ for Ln = Sm. According to the results of XRD analysis $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.73}$ was found to be tetragonal (Sp. gr. $P4/mmm$), and $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5.6}$ – orthorhombic (Sp. gr. $Pmmm$) that are in good agreement with general relationship between oxygen content and crystal structure presented earlier [7]. Since the tetragonal \rightarrow orthorhombic transformation associates with the oxygen vacancies ordering the structure of $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.73}$ was also examined by neutron diffraction analysis. Neutron diffraction pattern of tetragonal $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5.73}$ is shown in Fig. 1a and XRD pattern for orthorhombic $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5.6}$ – in Fig 1b. The results of the Rietveld refinement for both samples are presented in Table 2 and Table 3.

3.3. $\text{Ln}_{3-y}\text{Ba}_y\text{Co}_2\text{O}_7$ System

Since earlier it was reported about the existence of $\text{Sm}_2\text{BaCo}_2\text{O}_7$ [37, 38], we have checked the possibility of $\text{Ln}_{3-y}\text{Ba}_y\text{Co}_2\text{O}_7$ (Ln = Nd, Sm) phases formation at 1100°C in air. Thereto the samples within the composition range $0.5 \leq y \leq 1.1$ with the step 0.05 were prepared using standard ceramic route and glycerin-nitrate technique described in the Experimental section. We failed to obtain $\text{Sm}_2\text{BaCo}_2\text{O}_7$, the sample of that nominal composition consisted of $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ and $\text{Sm}_{2-x}\text{Ba}_x\text{O}_3$. On the contrary previously unknown phase in the $\text{Nd}_{3-y}\text{Ba}_y\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ series was detected within the composition range $0.7 \leq y \leq 0.8$. The samples prepared by ceramic technique after annealing at 1100°C during 240 h besides the main phase contained small amount of NdCoO_3 и Nd_2O_3 as

impurities. The samples obtained by glycerin-nitrate technique after 120 h annealing were single phase. XRD patterns of the single phase $\text{Nd}_{3-y}\text{Ba}_y\text{Co}_2\text{O}_7$ ($0.7 \leq y \leq 0.8$) samples were refined by Rietveld method within a tetragonal structure, $I4/mmm$ space group. As an example, Fig. 2 illustrates XRD pattern for the $\text{Nd}_{2.25}\text{Ba}_{0.75}\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ oxide, and the values of structural parameters for all single phase samples are listed in Table 4.

3.4. Phase equilibria in the $\text{Ln} - \text{Ba} - \text{Co} - \text{O}$ systems ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$)

According to XRD patterns the samples enriched by (Sm + Ba) relatively to $\text{Ln}_{1-u}\text{Ba}_u\text{CoO}_{3-\delta}$ in the Sm – Ba – Co – O system contained some previously unknown phase besides those described above. In order to explain an appearance of unknown phase a number of suppositions can be made. The first one is the possibility of stabilization of Ruddlesden-Popper type phases like $(\text{Sm}, \text{Ba})_2\text{CoO}_4$. Furthermore Ba_2CoO_4 exist at studied conditions and possible substitution of Ba by Sm could not be excluding. In order to check this possibility a number of samples with nominal composition $(\text{Ba}_{1-u}\text{Sm}_u)_2\text{CoO}_4$ with the step $u = 0.1$ were prepared. None of the samples annealed at 1100°C during more than 200 h become single phase. Another supposition arises from the fact that the radius of samarium ion is much smaller than that of barium ion. Earlier it was shown that relatively small Y^{3+} can substitute Co ion rather than Ba forming $\text{BaCo}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-y}$ [39]. No information concerning existence of $\text{BaCo}_{1-z}\text{Ln}_z\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}$) had been found in the literature. A number of samples with nominal composition corresponding to the formula $\text{BaCo}_{1-z}\text{Ln}_z\text{O}_{3-\delta}$ were prepared for both (Sm and Nd) systems. All samples were equilibrated at 1100°C during 200 h. As a result single phase samples $\text{BaCo}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{3-\delta}$ within the range $0.1 \leq z \leq 0.2$ were obtained. All single phase solid solutions possess cubic structure. XRD pattern for the single phase $\text{BaCo}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$, as an example, is shown in Fig. 3, and unit cell parameters for all single phase samples are listed in Table 5. The sample with $z = 0.05$ corresponded a mixture of two phases: saturated solid solution $\text{BaCo}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ and hexagonal $\text{BaCoO}_{3-\delta}$. The samples with nominal composition $\text{BaCo}_{1-z}\text{Nd}_z\text{O}_{3-\delta}$ consisted of Nd_2BaO_4 , $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ and Ba_2CoO_4 .

Overall phase equilibria in the Nd – Ba – Co – O system were analyzed based on the results of XRD of 63 quenched samples, and in the Sm – Ba – Co – O system – on 62 samples. Phase relations at fixed temperature and oxygen pressure in a quaternary system ($\text{Ln} - \text{Ba} - \text{Co} - \text{O}$) can be represented using a tetrahedron. A more convenient, planar representation can be obtained using the method of cross-sections. This method, however, is inapplicable to the system under consideration because the oxidation states of cobalt ions that various coexisted phases contain vary at the studied conditions, therefore the compositions of simple oxides and the compositions of the products do not lie in the same plane. For this reason, we used projection onto the plane of metallic components, an approach often used to represent such systems. In this respect the composition in the phase triangles

is represented by the mole fraction of metallic components, for example $\xi_{Co} = \frac{n_{Co}}{n_{Ln} + n_{Ba} + n_{Co}}$. The

oxygen content of condensed phases in each point of a projection is assumed to be equal to the thermodynamically equilibrium value and could not be calculated from the composition triangle. The compositions of the samples taken into account are represented as points in the phase diagrams (Figs. 4 and 5). As a result the phase triangle for the Nd – Ba – Co – O system was divided into 12 fields (Fig. 4) and for the Sm – Ba – Co – O system – into 13 fields (Fig. 5).

It should be noted that similarly to the La – Ba – Co – O system [34, 35] the melt regions (field 3 in Fig.4 and Fig. 5) were detected in the vicinity of cobalt oxide content approximately 60 – 80% at CoO – BaO side for both Nd – Ba – Co – O and Sm – Ba – Co – O systems. Since no systematic study of melt regions has been performed in the present work these fields are shown schematically in the phase triangles.

4. Conclusion

The systematic study of phase equilibria in the Nd-Ba-Co-O and Sm-Ba-Co-O systems show the similarity in the compositional range $n_{Co}/(n_{Ln} + n_{Ba}) \geq 1$. In both systems the formation of so-called double perovskite $LnBaCo_2O_{5+\delta}$ takes place. However the difference in oxygen content in these complex oxides leads to the different crystal structure – tetragonal (sp. gr. *P4/mmm*) for $NdBaCo_2O_{5.73}$, and orthorhombic (sp. gr. *Pmmm*) for $SmBaCo_2O_{5.60}$. The phase equilibria in the compositional range $n_{Co}/(n_{Ln} + n_{Ba}) < 1$ differ significantly. The formation of $Nd_{3-y}Ba_yCo_2O_{7-\delta}$ solid solutions within the compositional range $0.7 \leq y \leq 0.8$ was detected in neodymium containing system and single phase $BaCo_{1-z}Sm_zO_{3-\delta}$ solid solutions were found to be stable within the range $0.1 \leq z \leq 0.2$ for the samarium containing system. Although the difference in the value of ionic radii of neodymium and samarium ions is not very large ($\Delta r = 0.03 \text{ \AA}$ [40]) they reveal different character of phase relations. Even their simple oxides crystallized in different space groups and homogeneity ranges of barium oxide solubility vary significantly ($0 < x \leq 0.1$ for Nd and $0 < x \leq 0.3$ for Sm).

Acknowledgments

This work was financially supported in parts by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 09-03-00620) and the Ministry for Education and Science of the Russian Federation within the Federal Target Program “Research and Teaching Staff of Innovative Russia for 2009 – 2013”.

References

- [1] E. V. Tsipis, V.V. Kharton, J. Solid State Electrochem., 12 (2008) 1367-1391.
- [2] W. Zhou, T. He, Y. Ji, J. Power Sources, 185 (2008) 754-758.
- [3] E. Chavez, M. Mueller, L. Mogni, A. Caneiro, J. Appl. Phys.: Conf. Ser. 167 (2009) 012043.

- [4] J. H. Kim, Y. Kim, P. A. C, J. Bae, W. Zhou, J. Power Sources, 194 (2009) 704-711.
- [5] J.-H. Kim, A. Manthiram, J. Electrochem. Soc. 155 (2008). B385–B390.
- [6] A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau, J. Solid State Chem. 142 (1999) 247-260.
- [7] P.S. Anderson, C.A. Kirk, J. Knudsen, I.M. Reaney, A.R. West, Solid State Sci. 7 (2005) 1149-1156.
- [8] T. V. Aksenova, L. Ya. Gavrilova, D. S. Tsvetkov, V. I. Voronin, and V. A. Cherepanov, Russ. J. Phys. Chem. A, 85 (2011) 427-432.
- [9] A.N. Petrov, A.Yu. Kropanev, V.M. Zhukovskii, V. A. Cherepanov, G. K. Neudachina, Russian J. Inorgan. Chem. 26 (1981) 3190-3194.
- [10] A.N. Petrov, V.A. Cherepanov, A.Yu. Zuyev, V.M. Zhukovsky, J. Solid State Chem. 77 (1988) 1-14.
- [11] A.Yu. Kropanev, A. N. Petrov, Inorgan. Mater. 19 (1983) 1782-1785.
- [12] A.Yu. Kropanev, A. N. Petrov, V. M. Zhukovskii, Russian J. Inorgan. Chem. 28 (1983) 2938-2943.
- [13] A.Yu. Kropanev, A. N. Petrov, L. Ya. Rabinovich, Russian J. Inorgan. Chem. 28 (1983) 2609-2612.
- [14] A.Yu. Kropanev, A. N. Petrov, L. Ya. Rabinovich, Inorgan. Mater. 20 (1984) 116-120.
- [15] G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmuller, J. Solid State Chem. 9 (1974) 202-209.
- [16] R. Flamand, R. Berjoan, High Temp.-High Pressures. 15 (1983) 693-701.
- [17] J.-P. Coutures, J.M. Badie, R. Berjoan, J. Coutures, R. Flamand, A. Rouanet, High Temp. Sci. 13 (1980) 331-336.
- [18] K. Kitayama, J. Solid State Chem. 76 (1988) 241-247.
- [19] K. Kitayama, J. Solid State Chem. 137 (1998) 255-260.
- [20] A. Olafsen, H. Fjellvåg, B. C. Hauback, J. Solid State Chem. 151 (2000) 46-55.
- [21] M.V. Kniga, I.I. Vygovskii, E.E. Klementovich, Zh. Neorgan. Khim., 24(1979) 1171-1174.
- [22] V. B. Lazarev, I. S. Shapligin, Izv. AN SSSR. Chem. Ser. 14 (1982) 58-60.
- [23] O. V. Godzhieva, N. V. Porotnikov, G. E. Nikiforova, Ye. A. Tishinko, Russian J. Inorgan. Chem. 35 (1990) 44-48.
- [24] A. J. Jacobson and J. L. Hutchison, J. Solid State Chem. 35 (1980) 334-340.
- [25] K. Boulahya, M. Parras, A. Vegas J. M. González-Calbet, Solid State Scien. 2 (2000) 57-64.
- [26] K. Boulahya, M. Parras, J. M. González-Calbet, J. Solid State Chem. 142 (1999) 419-427.
- [27] K. Boulahya, M. Parras, and J. M. González-Calbet, Chem. Mater. 12 (2000) 2727-2735.

- [28] J. M. González-Calbet, K. Boulahya, M. L. Ruiz, M. Parras, J. Solid State Chem. 162 (2001) 322-326.
- [29] H. Kobayashi, H. Ogino, M. Nakamura, H. Yamamura, T. Mitamura, J. Ceram. Soc. Jpn. 102 (1994) 583-586.
- [30] 13 Q. Zhiyu, X. Xianran, Y. Wenxia, C. Xialong, W. Soukun, L. Jingkui, X. Sishen, J. Alloys Compd. 202 (1993) 77-80.
- [31] R. Subasri, O.M. Sreedharan, J. Alloys Compd. 274 (1998) 153–156.
- [32] Z.S. Vakhovskaya, A.L. Voskov, M.L. Kovba, I.A. Uspenskaya, J. Alloys Compd. 408-412 (2006) 257-259.
- [33] K. I. Portnoy, N. I. Timofeeva, Oxygen compounds of rare earth elements. Reference Book, Metallurgia, Moscow, 1986. (in Russian).
- [34] V.A. Cherepanov, L.Ya. Gavrilova, E.A. Filonova, M.V. Trifonova, V.I. Voronin, Mat. Res. Bull. 34 (1999) 983–988.
- [35] V.A. Cherepanov, L.Ya. Gavrilova, L.Yu. Barkhatova, V.I. Voronin, M.V. Trifonova, O.A. Bukhner, Ionics. 4 (1998) 309-315.
- [36] D. D. Khalyavin, A. P. Sazonov, I. O. Troyanchuk, R. Szymczak and H. Szymczak, Inorg. Mater. 39 (2003) 1092-1096.
- [37] L. Siwen, R. Yufang, J. Solid State Chem. 114 (1995) 286-288.
- [38] L. Gillie, J. Hadermann, M. Hervieu, A. Maignan, C. Martin, Chem. Mater. 20 (2008) 6231-6237.
- [39] M.V. Lomakov, S.Ya. Istomin, A.M. Abakumov, G. Van Tendeloo and E.V. Antipov Solid State Ionics. 179 (2008) 1885-1889.
- [40] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A: Cryst. Phys. Diffr. Theor. Gen. Crystallogr. 32 (1976) 751-767.

Table 1. The unit cell parameters and reliability factors (R_i)* for the $\text{Ln}_{2-x}\text{Ba}_x\text{O}_3$ (Ln = Nd, Sm) solid solutions.

$\text{Nd}_{2-x}\text{Ba}_x\text{O}_3$ Space group $P-3m1$							
x	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, (\text{\AA})^3$	R_{Br}	R_f	R_p
0.05	3.828(1)	3.828(1)	5.995(1)	76.10(1)	1.84%	1.55%	17.1%
0.075	3.827(1)	3.827(1)	5.994(1)	76.07(1)	1.40%	1.51%	14.3%
0.1	3.827(1)	3.827(1)	5.991(1)	76.02(2)	1.37%	1.41%	14.4%
$\text{Sm}_{2-x}\text{Ba}_x\text{O}_3$ Space group $C2/m$							
x	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, (\text{\AA})^3$	R_{Br}	R_f	R_p
0.05	14.191(1)	3.628(1)	8.860(1)	449.22(2)	1.27%	1.15%	10.2%
0.1	14.180(1)	3.626(1)	8.855(1)	448.39(1)	3.20%	2.45%	13.9%
0.2	14.177(1)	3.625(1)	8.853(1)	448.08(1)	2.40%	2.21%	13.7%
0.3	14.175(1)	3.625(1)	8.851(1)	447.92(2)	1.82%	2.01%	13.3%

* here and in the next Tables the reliability factors appears in the Rietveld analysis are: R_{Br} – Bragg factor; R_f – structural factor; R_p – profile factor.

Table 2. Refined atomic coordinates, unit cell parameters and reliability factors for the $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ oxide.

Space group $P4/mmm$ $\delta = 0.73$			
atom	x	y	z
Nd	0.5	0.5	0.5
Ba	0.5	0.5	0
Co1	0	0	0.252(1)
O1	0	0	0
O2	0	0	0.5
O3	0	0.5	0.281(2)
$a = b = 3.903(1); c = 7.614(1) \text{\AA}; V = 116.02(2) (\text{\AA})^3;$ $R_{Br} = 5.88\%; R_p = 5.61\%; R_p = 8.54\%;$			

Table 3. Refined atomic coordinates, unit cell parameters and reliability factors for the $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ oxide.

Space group $Pmmm$			
$\delta = 0.60$			
atom	x	y	z
Sm	0.5	0.229(3)	0.5
Ba	0.5	0.250(1)	0
Co1	0	0.5	0.255(2)
Co2	0	0	0.254(2)
O1	0	0	0
O2	0	0.5	0
O3	0	0.5	0.5
O4	0	0	0.5
O5	0.5	0	0.239(3)
O6	0.5	0.5	0.247(3)
O7	0	0.244(2)	0.238(2)
$a = 3.886(1) \text{ \AA}; b = 7.833(1) \text{ \AA}; c = 7.560(1) \text{ \AA}; V = 230.22(2) (\text{ \AA})^3;$ $R_{Br} = 10.7\%; R_p = 12.5\%; R_p = 7.73\%;$			

Table 4. The unit cell parameters and reliability factors for the $\text{Nd}_{3-y}\text{Ba}_y\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ solid solutions.

Space group $I4/mmm$						
y	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, (\text{\AA})^3$	R_{Br}	R_f	R_p
0.7	3.831(1)	20.015(2)	293.86(2)	0.974%	0.712%	9.68%
0.75	3.833(1)	20.037(1)	294.34(3)	0.72%	0.71%	8.58%
0.8	3.835(1)	20.069(2)	295.11(2)	1.96%	1.90%	13.3%

Table 5. The unit cell parameters and reliability factors for the $\text{BaCo}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{3-\delta}$ solid solutions

z	$a, \text{\AA}$	$V, (\text{\AA})^3$	R_{Br}	R_f	R_p
0.1	4.108(1)	69.33(1)	2.04%	1.72%	13.4%
0.15	4.131(1)	70.51(1)	1.59%	1.50%	9.76%
0.2	4.143(1)	71.13(2)	1.30%	1.09%	16.4%

Captures to the figures

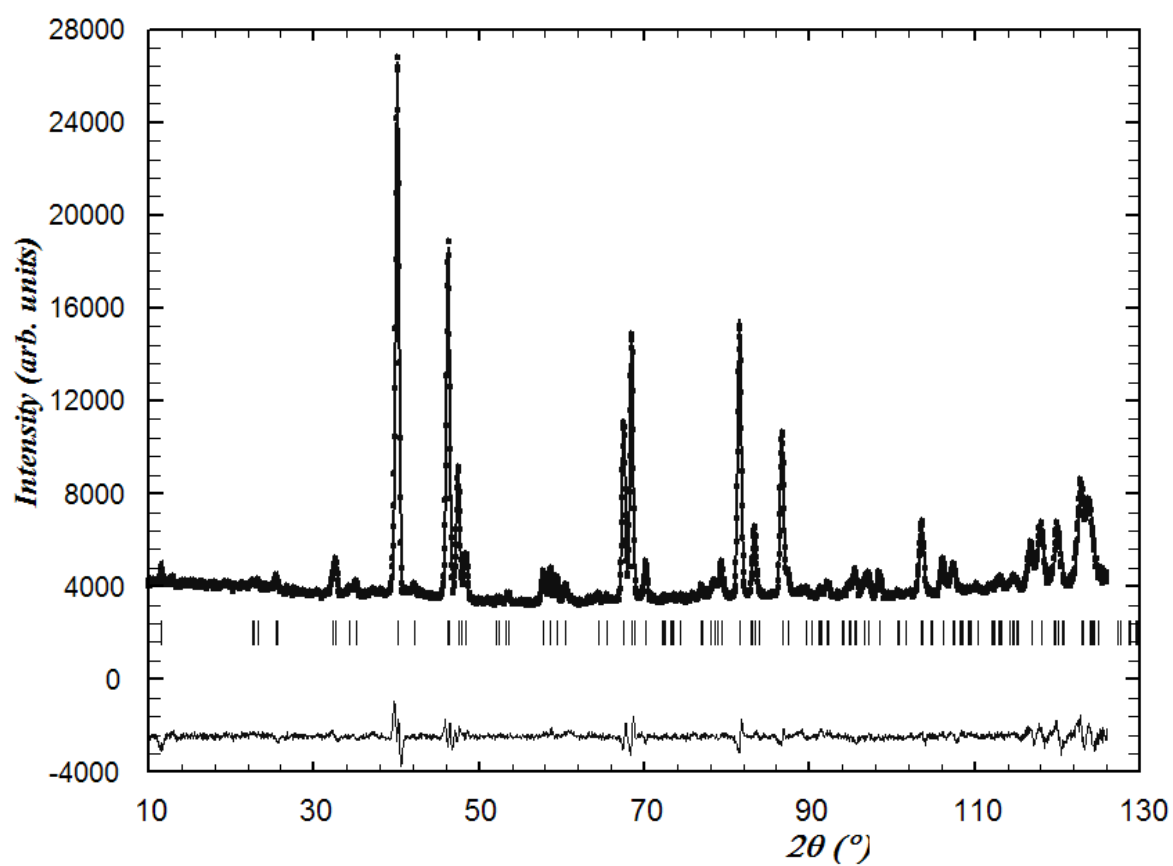
Fig. 1. Neutron diffraction pattern of $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ oxide (a) and XRD pattern of $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ oxide (b). Points represent the experimental data and the solid curve is the calculated profile. A difference curve is plotted at the bottom. Vertical marks represent the position of allowed Bragg reflections.

Fig. 2. XRD pattern of $\text{Nd}_{2.25}\text{Ba}_{0.75}\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ oxide. Points represent the experimental data and the solid curve is the calculated profile. A difference curve is plotted at the bottom. Vertical marks represent the position of allowed Bragg reflections.

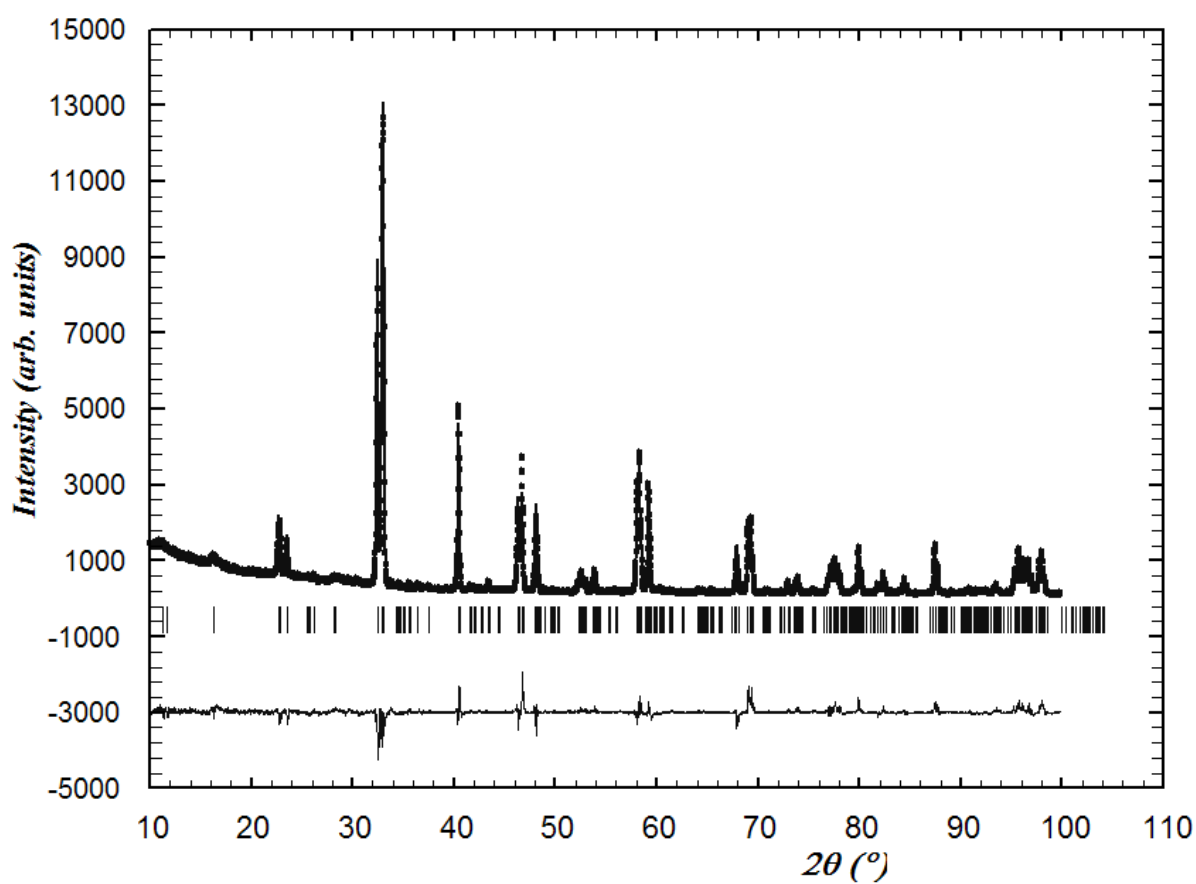
Fig. 3. XRD pattern of $\text{BaCo}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{3-\delta}$ oxide. Points represent the experimental data and the solid curve is the calculated profile. A difference curve is plotted at the bottom. Vertical marks represent the position of allowed Bragg reflections.

Fig. 4. A projection of isobaric isothermal phase diagram of the Nd – Ba – Co – O system to the metallic components triangle ($T=1100^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2}=0.21\text{ atm}$): 1 – $\text{NdCoO}_{3-\delta}$, CoO and $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$; 2 – CoO , $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ and $\text{BaCoO}_{3-\delta}$; 3 – melt; 4 – Nd_2O_3 , $\text{NdCoO}_{3-\delta}$ and $\text{Nd}_{2.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$; 5 – $\text{Nd}_{2-x}\text{Ba}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0\leq x\leq 0.1$) and $\text{Nd}_{3-y}\text{Ba}_y\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0.7\leq y\leq 0.8$); 6 – NdCoO_3 , $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ and $\text{Nd}_{2.3}\text{Ba}_{0.7}\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$; 7 – $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ and $\text{Nd}_{3-y}\text{Ba}_y\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ ($0.7\leq y\leq 0.8$); 8 – $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{Nd}_{2.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{BaCoO}_{3-\delta}$; 9 – BaCoO_3 , $\text{Nd}_{2.2}\text{Ba}_{0.8}\text{Co}_2\text{O}_{7-\delta}$ and $\text{Nd}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; 10 – $\text{BaCoO}_{3-\delta}$, $\text{Nd}_{1.9}\text{Ba}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ and Nd_2BaO_4 ; 11 – $\text{BaCoO}_{3-\delta}$, Nd_2BaO_4 and Ba_2CoO_4 ; 12 – Nd_2BaO_4 , Ba_2CoO_4 and BaO .

Fig. 5. A projection of isobaric isothermal phase diagram of the Sm – Ba – Co – O system to the metallic components triangle ($T=1100^\circ\text{C}$, $P_{\text{O}_2}=0.21\text{ atm}$): 1 – $\text{SmCoO}_{3-\delta}$, CoO and $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$; 2 – CoO , $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ and $\text{BaCoO}_{3-\delta}$; 3 – melt; 4 – Sm_2O_3 , $\text{SmCoO}_{3-\delta}$ and $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$; 5 – $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ and $\text{Sm}_{2-x}\text{Ba}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($0\leq x\leq 0.3$); 6 – $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{BaCoO}_{3-\delta}$ and $\text{BaCo}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; 7 – $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$, $\text{BaCo}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{Sm}_{1.7}\text{Ba}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$; 8 – $\text{Sm}_{1.7}\text{Ba}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ and $\text{BaCo}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1\leq z\leq 0.2$); 9 – $\text{Sm}_{1.7}\text{Ba}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$, Sm_2BaO_4 and $\text{BaCo}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$; 10 – $\text{BaCoO}_{3-\delta}$, Ba_2CoO_4 and $\text{BaCo}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$; 11 – Ba_2CoO_4 and $\text{BaCo}_{1-z}\text{Sm}_z\text{O}_{3-\delta}$ ($0.1\leq z\leq 0.2$); 12 – Sm_2BaO_4 , Ba_2CoO_4 and $\text{BaCo}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$; 13 – Sm_2BaO_4 , Ba_2CoO_4 and BaO .



a)



b)

Fig. 1

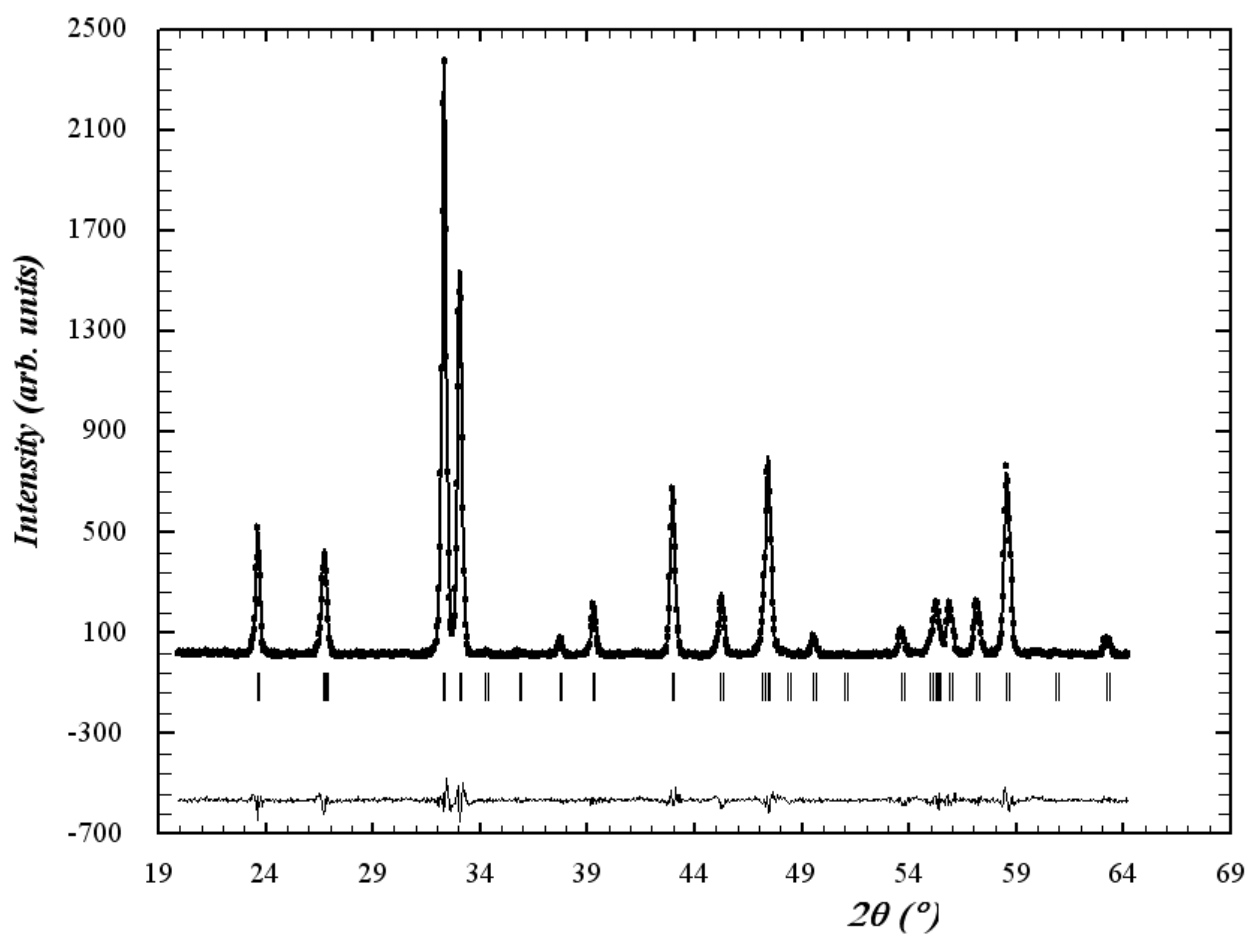


Fig. 2.

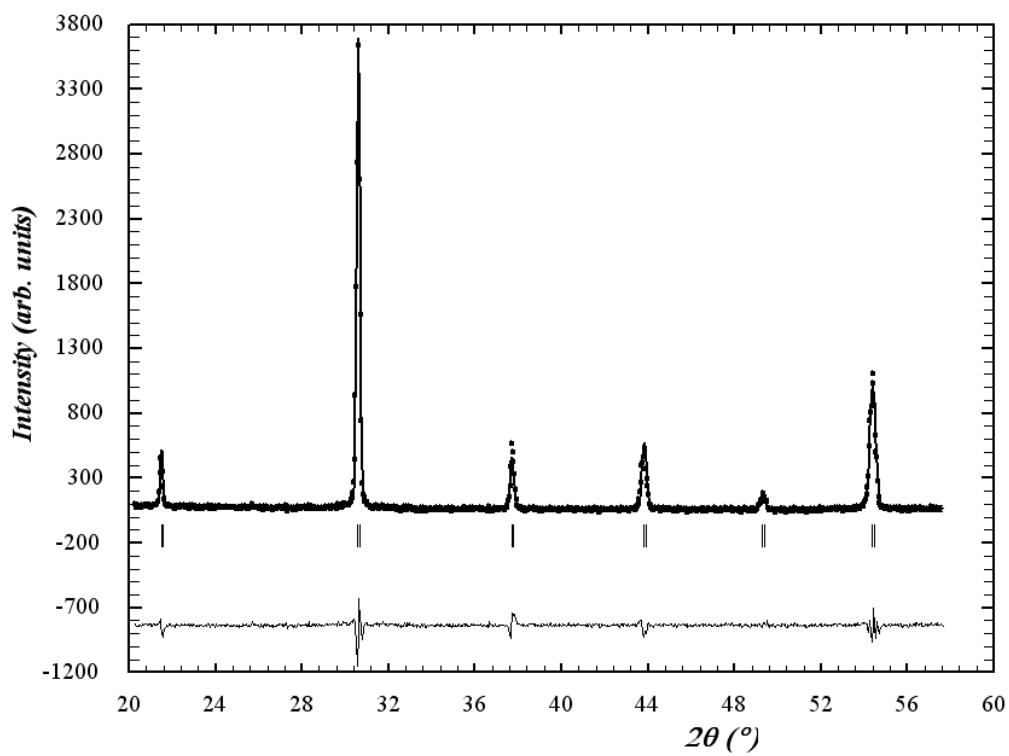


Fig. 3.

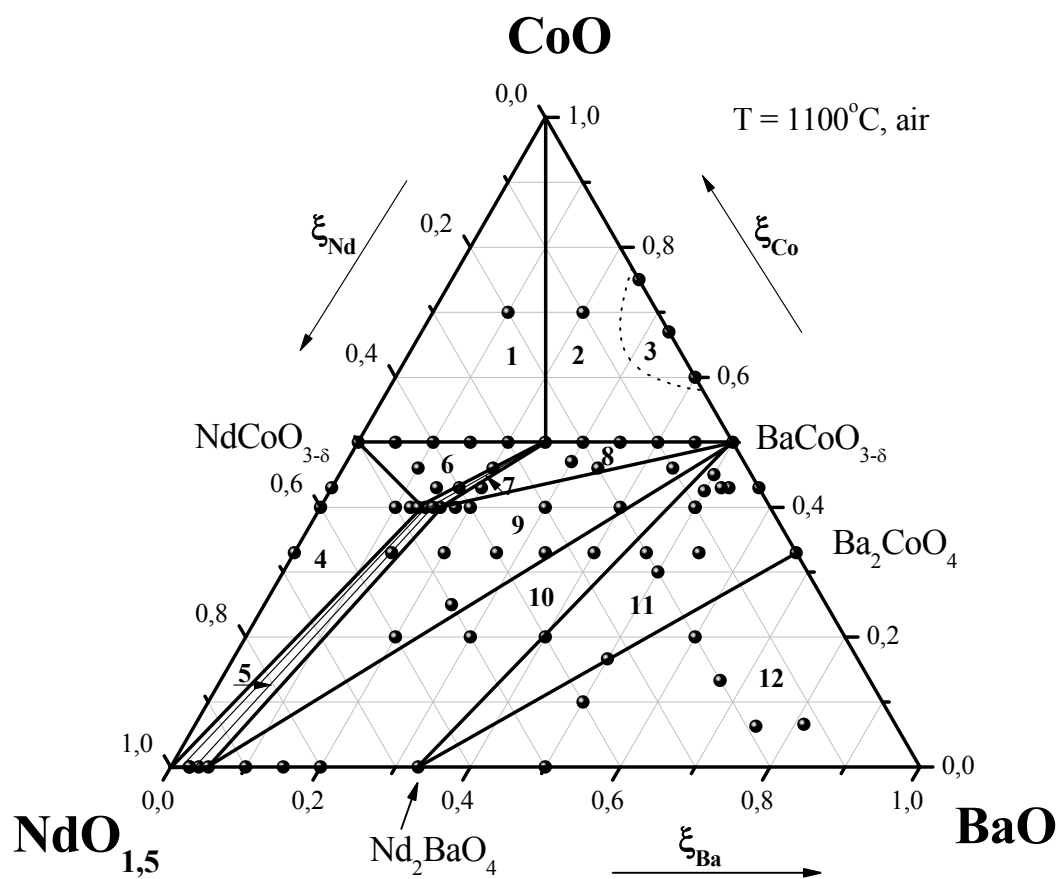


Fig. 4.

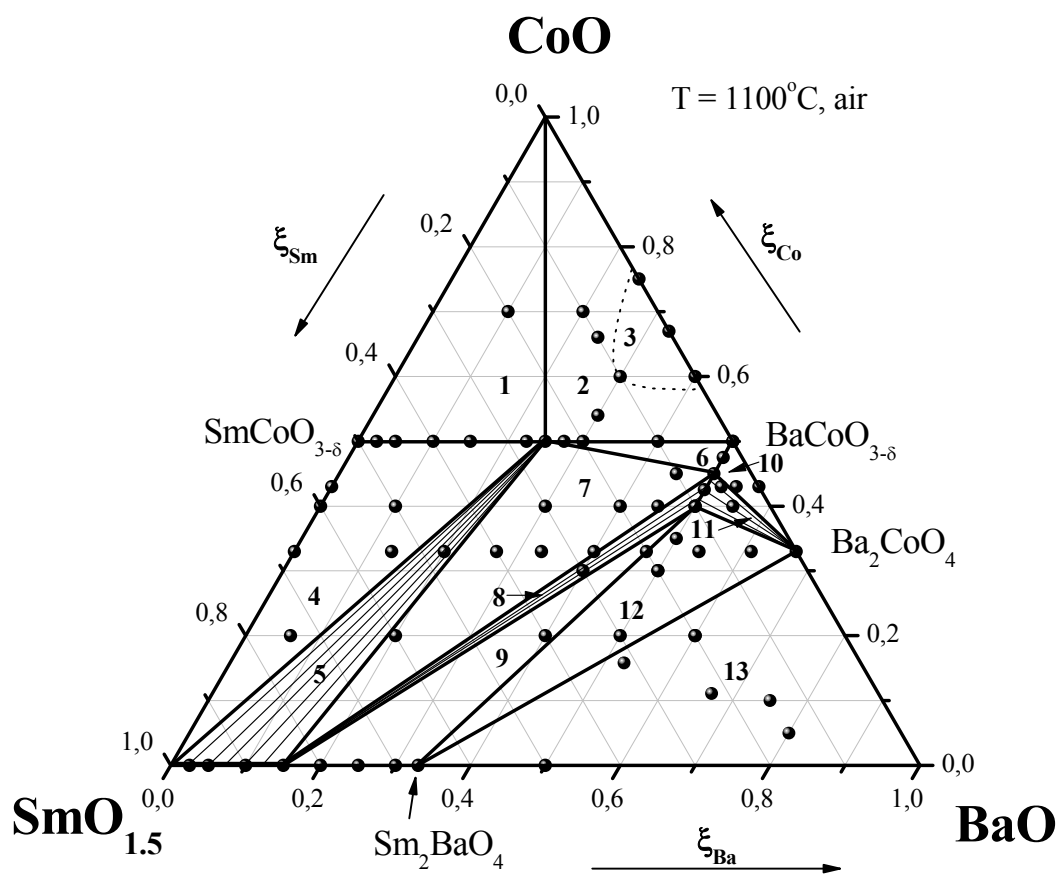


Fig. 5.

6 Рекомендации по возможности использования результатов проведенных НИР в реальных секторах экономики

Полученные результаты могут быть использованы на предприятиях и в организациях, занимающихся созданием материалов и/или непосредственно электрохимических устройств, в частности твердооксидных топливных элементов или родственных им. В частности, для разработки технологических условий приготовления подобных материалов будут полезны: информация о ширине областей гомогенности в изученных системах; сведения по методам и условиям синтеза различных оксидных материалов, сведения о кристаллической структуре сложных оксидов, информация о наличии или отсутствии фазовых переходов. Для выбора наиболее подходящих электродных материалов полезными будут являться результаты по измерению кислородной нестехиометрии и полученные функциональные зависимости ее от температуры и давления кислорода, зависимости общей электропроводности и электронной и ионной составляющих, сведений о гранулометрическом составе, сведений об электрохимической активности. Для создания электролитических материалов полезной будет являться информация об ионной проводимости (кислородной или протонной) в зависимости от типа разрабатываемых устройств, о режимах спекания и получения плотной керамики. Для всех технологии производства керамических материалов важной является информация о режимах спекания.

При конструировании высокотемпературных электрохимических устройств и подборе соответствующих материалов важным является химическая стабильность их друг относительно друга, так как химическое взаимодействие зачастую и является причиной деградации свойств данных устройств.

Во всех случаях показано, каким образом допирование материалов позволяет изменять требуемые параметры, и в этом смысле, указывая общую тенденция, дает направление для дальнейшего модифицирования базовых материалов.

7 Рекомендации по использованию результатов НИР при создании научно-образовательных курсов.

Результаты по методикам синтеза сложных оксидов со структурой перовскита, типа ABO_3 , двойных перовскитов $LnBaCo_2O_{6-\delta}$, фаз типа Рудлесдена-Поппера $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$, использованы при чтении специального курса «Кинетика и механизм твердофазного синтеза»

Результаты по определению фазовых равновесий и областей гомогенности твердых растворов со структурой перовскита, типа $A_{1-x}A'_xBO_3$, $AB_{1-y}B'_yO_3$ и $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$, двойных перовскитов $LnBaCo_{2-x}T_xO_{6-\delta}$ ($T = Fe, Ni, Cu$) или при другом сочетании 3d-переходных металлов, фаз типа Рудлесдена-Поппера $(A,A')_{n+1}(B,B')_nO_{3n+1}$ использованы при чтении лекций и проведении семинарских и практических занятий в курсе «Гетерогенные равновесия»;

Результаты по исследованию кислородной нестехиометрии и моделированию дефектной структуры сложных оксидов со структурой перовскита, типа $ABO_{3-\delta}$, двойных перовскитов $LnBaCo_2O_{6-\delta}$, использованы в курсе «Термодинамика и структура твердого тела».

В процессе проведения исследований в 2011 выполнены 7 магистерских диссертаций, 1 дипломная работа, одна выпускная квалификационная работа на степень бакалавра химии, две курсовые работы.

Собранный материал лег в основу подготавливаемых в настоящее время двух специальных курсов «Топливные элементы: теория и практика» и «Материалы для водородной энергетики».

Материалы аналитического обзора литературы по изучаемой тематике, а также полученные экспериментальные результаты и модернизированные методы исследования частично были, и в последующем будут использованы при чтении лекций курса «Современные проблемы химии» для студентов магистратуры.

Совокупность результатов по изучению кристаллической структуры оксидных фаз целесообразно использовать в рамках теоретических и практических занятий курса «Кристаллохимия».

8 Заключение

Основной целью исследования являлся поиск сложных оксидов, перспективных для использования в качестве составляющих для топливных элементов. В работе исследован комплекс сложных оксидов обладающих как электронно-ионным типом проводимости, пригодных для использования в качестве катодов, так и ионной проводимостью (кислородной или протонной), которые могут быть использованы в качестве твердых электролитов. Кроме того, рассмотрены сложные оксиды на основе хромитов лантана и стронция, являющиеся потенциальными материалами для интерконнекторов. В качестве методов получения привлечены разнообразные растворные технологии подготовки прекурсоров, что позволило достичь высокой химической однородности материала и возможности его получения в мелкодисперсном состоянии. В результате получены сложнооксидные фазы семейств перовскита, криолита (эльпасолита), браунмиллерита, семейства BIMEVOX.

Для всех составов проведена идентификация фазового состава. Определена структура полученных фаз, рассчитаны кристаллохимические параметры, выявлены имеющиеся фазовые переходы. Получены функциональные зависимости кислородной нестехиометрии, как функции температуры и давления кислорода. Построены теоретические модели дефектной структуры, проведен корреляционный анализ модельных и экспериментальных результатов. Установлены T - pO_2 - pH_2O области термодинамической устойчивости фаз.

Проведено исследование процессов спекания, выработаны оптимальные условия спекания. Определены состав, морфология поверхности, открытая и закрытая пористость, коэффициенты термического и химического расширения. На основе комплексного исследования дефектной структуры и транспортных свойств различных оксидов (проводимость, числа переноса, термо-ЭДС) определены парциальные вклады проводимостей при вариации в широких пределах T , pO_2 , pH_2O и построены T - pO_2 - pH_2O области доминирования носителей тока. Определены параметры кислородной проницаемости оксидных

материалов. Проведено моделирование дефектной структуры и механизмов электро- и массо- переноса исследуемых оксидов.

Результаты работы опубликованы в ведущих зарубежных и отечественных научных журналах и доложены на конференциях.

Результаты исследований внедрены в учебный процесс. Подготовлены материалы для новых спецкурсов «Топливные элементы: теория и практика» и «Материалы для водородной энергетики». Выполнены выпускные квалификационные работы студентов по тематике работы.

Таким образом, поставленные перед работой цели и задачи выполнены.